

**Hyperfeinwechselwirkungen und Domänenwände
in $\text{SE}_2\text{ÜM}_{14}\text{M}$ -Verbindungen mit
SE = Seltene Erden, ÜM = Übergangsmetallen
und M = Metalloide**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

KLAUS ERDMANN
aus Uentrop

Bochum 1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543113_0002

**Hyperfeinwechselwirkungen und Domänenwände
in $\text{SE}_2\text{ÜM}_{14}\text{M}$ -Verbindungen mit
SE = Seltene Erden, ÜM = Übergangsmetallen
und M = Metalloide**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

KLAUS ERDMANN
aus Uentrop

Bochum 1989

Dissertation eingereicht am 13.03.1989

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.1989

Referent: Prof. Dr. M. Rosenberg

Korreferent: Prof. Dr. H. Micklitz

Gliederung

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften von $\text{SE}_{20}\text{M}_{14}\text{M}$ Legierungen	3
2.1	Herstellung und Kristallstruktur	3
2.2	Magnetische Eigenschaften	8
2.2.1	Magnetische Momente und Austauschwechselwirkungen	8
2.2.2	Magnetokristalline Anisotropie und Domänenwände	11
3	Hyperfeinwechselwirkungen und Nachweis mit kernmagnetischer Resonanz	18
3.1	Hyperfeinfeld und elektrischer Feldgradient am Kernort	18
3.2	Magnetische und elektrische Wechselwirkungen	21
3.3	Die Spin-Echo Methode	22
3.3.1	Beschreibung der Methode	22
3.3.2	Kernsignalverstärkung in magnetisch ungesättigten Proben	23
3.3.3	Auswirkung der Quadrupolwechselwirkung	24
3.4	Longitudinale und transversale Relaxation	26
4	Meßtechnik	28
4.1	Aufbau des Impulsspektrometers	28
4.2	Präparation der KMR Proben	36
4.3	Bestimmung von Hyperfeinfeldverteilungen, Quadrupol-aufspaltungen und Relaxationszeiten	37
4.3.1	Hyperfeinfeldverteilungen	37
4.3.2	Quadrupolaufspaltungen	41
4.3.3	Relaxationsmessungen	41
4.4	Messungen im externen Magnetfeld	42
5	Meßergebnisse und Diskussion	43
5.1	Allgemeine Betrachtungen	44
5.1.1	Bemerkungen zur Meßmethode	44
5.1.2	Frequenzkorrektur der Spektren	48
5.2	Hyperfeinfelder und magnetische Momente an Eisenplätzen	49
5.2.1	Meßergebnisse	50
5.2.2	Analyse der Spektren und Bestimmung der Hyperfeinfelder durch Elektronenpolarisation	52

5.2.3	Fehlerbetrachtung	60
5.2.4	Diskussion der Hyperfeinfelder	62
5.2.5	Magnetische Momente	66
5.2.6	Bemerkungen zur Bestimmung der magnetischen Momente	70
5.3	Bor-Spektren	71
5.3.1	Allgemeine Betrachtungen	71
5.3.2	Bestimmung des Hyperfeinfeldvorzeichens	73
5.3.3	Fe-Verbindungen mit leichter Richtung parallel zur c-Achse	75
5.3.4	Fe-Verbindungen mit verkippter Spinstruktur: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	86
5.3.5	Fe-Verbindungen mit planarer Anisotropie	89
5.3.6	Co-Verbindungen	92
5.3.7	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Fehlerabschätzung	97
5.3.8	Kopplungskonstanten	99
5.3.9	Abschließende Bemerkungen	103
5.4	Hyperfeinfelder an C-Kernen	105
5.5	Hyperfeinfelder an Yttriumkernen	107
5.6	Kobalt-Spektren	112
5.7	Relaxationszeiten	115
6	Vergleich mit anderen intermetallischen Legierungen	119
7	Zusammenfassung	124
8	Anhang	127
8.1	Berechnung von Dipolfeldern in Domänen und Domänenwänden	127
8.2	Lorentzfelder in einer Domänenwand	130
8.3	Simulation von KMR-Spektren	133
8.4	Berechnung von elektrischen Feldgradienten	134
9	Literaturverzeichnis	135

Die systematische Suche nach neuen hartmagnetischen Legierungen mit Seltenenerden, Eisen und Bor führte 1984 zur Entdeckung der exzellenten Eigenschaften von $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ /Sagawa 1984a/. Wesentlich für die hartmagnetischen Eigenschaften in dieser Verbindung ist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit einer tetragonalen Kristallstruktur, in der als kristallographisch inäquivalente Position zwei Neodym-, sechs Eisen- und ein Borplatz auftreten. Die Kristallstruktur ist mit 68 Atomen pro Einheitszelle kompliziert und es ist aus makroskopischen Messungen nicht ersichtlich, warum diese Verbindung einen so guten Permanentmagneten darstellt. Um diese Eigenschaften gezielt zu verbessern, ist man auf die Kenntnis lokaler Größen, den Hyperfeinwechselwirkungen, angewiesen.

Mikroskopische Meßmethoden wie z.B. Neutronenstreuung, Mößbauer und kernmagnetische Resonanzspektroskopie sind zur Bestimmung dieser Größen von größter Bedeutung und speziell die kernmagnetische Resonanz (KMR) bietet die Möglichkeit, an verschiedenen Kernsorten und Gitterplätzen Hyperfeinwechselwirkungen zu messen.

In die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Struktur lassen sich Nd, Fe und B gegen bestimmte andere Atomsorten substituieren. Es ergeben sich oft deutliche Veränderungen der magnetischen Eigenschaften und insbesondere der magnetischen Struktur. Dies spiegelt sich in den Spektren wieder und man kann daraus auf die wesentlichen Hyperfeinwechselwirkungen schließen. Während Mößbauermessungen an ^{57}Fe - und einigen Seltenenerd-Kernen intensiv durchgeführt wurden, sind nur wenige Arbeiten mit der KMR-Meßmethode zu finden. Dies ist zunächst erstaunlich, weil KMR-Spektren direkt Hyperfeinwechselwirkungen mit einer hohen Auflösung wiedergeben. Bedingt durch die Kristallstruktur treten an den meisten Gitterplätzen starke anisotrope Wechselwirkungen auf, die quantitative Aussagen erst nach einer aufwendigen Analyse ermöglichen. Erschwerend dabei ist, daß die Spektren von Kernen in Domänenwänden stammen. Dies führt bei einigen Plätzen zu einer sehr starken Linienverbreiterung und man muß bei der Analyse Eigenschaften von Domänenwänden berücksichtigen.

In dieser Arbeit werden zunächst die Kristallstruktur von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und dann magnetische Eigenschaften der Legierungen mit den Übergangsmetallen Fe und Co sowie verschiedenen Seltenenerden behandelt mit besonderem Gewicht auf die Domänenwände. Über Wände gibt es keine experimentell ermittelten Daten bei tiefen Temperaturen, und es werden daher Berechnungen der Wandstrukturen für die untersuchten Verbindungen durchgeführt.

Nach einer kurzen Beschreibung der wesentlichen Grundlagen der Meßmethode und -technik in magnetisch geordneten Verbindungen folgen Meßergebnisse und Diskussion der lokalen Wechselwirkungen an Eisen-, Bor-, Kohlenstoff-, Yttrium- und Kobaltkernen, sowie Darstellung und Interpretation der ermittelten Relaxationszeiten. Besonderes Gewicht wird dabei auf Messungen an B-Kernen gelegt, weil an diesen Kernorten besonders gut anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen bestimmt werden können.

Den Abschluß bildet ein Kapitel, in dem die Ergebnisse von den verschiedenen Kernsorten mit anderen intermetallischen Verbindungen verglichen werden. Dies soll eine Vorstellung vermitteln, in welchen Bereich der Vielzahl dieser Verbindungen sich die untersuchten Legierungen einordnen.

Die untersuchten $\text{SE}_2\text{UM}_{14}\text{M}$ -Legierungen wurden von Dr. K.H.J. Buschow (Philips Research Laboratories, Eindhoven, Niederlande), Dr. M. Sagawa (Sumitomo Special Metals Company Ltd., Osaka, Japan) und Dr. H.H. Stadelmaier (North Carolina State University, Raleigh, USA) hergestellt und in mehreren Arbeiten beschrieben (s. Fußnote 1).

Die Ausgangsmaterialien mit einer Reinheit von mindesten 99.5% (Buschow: 99.9%) werden in einem Lichtbogenofen (Buschow, Stadelmaier) bzw. Induktionsofen (Sagawa) in einer Ar-Atmosphäre aufgeschmolzen. Sagawa schreckt die Schmelzklumpen danach ab und zerkleinert sie zunächst in einem Mörser unter N_2 -Atmosphäre und später in einer Edelmühlmühle in einer Schutzflüssigkeit (1,2,2-Trichlor-Trifluor-Äthan) bis zu einem mittleren Korndurchmesser von etwa $3\mu\text{m}$. Danach erfolgt noch eine Wärmebehandlung bei etwa 1000°C unter Ar-Atmosphäre. Buschow und Stadelmaier unterziehen die Proben nach dem Aufschmelzen noch einer Wärmebehandlung (Buschow: 3-6 Wochen, Stadelmaier: einige Tage) bei 900°C ($\text{SE}_2\text{UM}_{14}\text{B}$) bzw. 900°C und 800°C ($\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$). Die Schmelzklumpen befinden sich dabei in einem Quarzrohr und sind mit Ta-Folie umwickelt, um Reaktionen der Seltenenerden mit dem Quarzglas zu vermeiden. Ein Teil des so erhaltenen Klumpens wird gemörsert und zur Charakterisierung verwendet.

Die Hersteller benutzen zur Probencharakterisierung $\text{Cu-K}\alpha$ -Röntgenstrahlung. Nach ihren Angaben zeigen die Spektren manchmal Reflexe von Fremdphasen mit Konzentrationen von weniger als 5%. In Fe-Legierungen bilden sich im wesentlichen α -Fe und SEFe_4B_4 /van Noort et al. 1986/, in Co-Legierungen treten hcp-Co und in einigen Fällen auch $\text{SE}_2\text{Co}_{17}$ -Verbindungen auf /Buschow 1985a/.

Strukturuntersuchungen von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit Neutronenstreuung /Herbst et al. 1984/ und Röntgenstreuung /Givord et al. 1984a, Shoemaker und Shoemaker 1984/ zeigen eine tetragonale Kristallsymmetrie mit der Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{mmn}$ (nach Hermann-Mauguin) bzw. D_{4h}^{14} (nach Schoenflies) und der Strukturnummer 136 (s. Fußnote 2).

Die Autoren benutzen etwas unterschiedliche Notationen für die Bezeichnung

1: Buschow: Sinnema et al. 1984, Buschow et al. 1985a, van Noort et al. 1986, de Boer et al. 1988; Sagawa: Sagawa et al. 1984; Stadelmaier: Liu und Stadelmaier 1986

2: International Tables for X-Ray Crystallography Vol. I, International Union for Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1969

der Gitterplätze, in dieser Arbeit wird die Notation von Herbst et al. beibehalten, weil Neutronenstreuungsmessungen wegen des größeren Wirkungsquerschnittes von Bor zumindest für diese Positionen in der Einheitszelle genauere Resultate liefern und von dieser Gruppe auch eine Anzahl weiterer Legierungen untersucht wurden, deren Strukturparameter bei der Interpretation der Meßergebnisse verwendet werden.

Die 68 Atome in der Einheitszelle (Abb. 2.1) verteilen sich auf neun kristallographisch inäquivalente Positionen, wobei Fe die Plätze $16k_1$, $16k_2$, $8j_1$, $8j_2$, $4e$ und $4c$, Nd die Plätze $4f$ und $4g$ und B die Plätze $4g$ besetzt. Charakteristisch für die Struktur sind - wie aus der Raumgruppenbezeichnung schon hervorgeht - die Spiegelebenen (001) und (110) bzw. ($\bar{1}10$) sowie die Spiegelebene bei $z = 1/2$, auf der sich die atomaren Positionen aus den Positionen auf der Grundfläche durch eine Drehung um 90° mit nachfolgender Translation um $(1/2, 1/2, 1/2)$ ergeben. Auf den Ebenen bei $z = 0$ bzw. $1/2$ befinden sich vier Fe(c)-Atome, je zwei Nd(g)- und B-Atome auf der einen und zwei Nd(f)-Atome auf der anderen Winkelhalbierenden. In dem Raum zwischen den Ebenen sind ausschließlich Fe-Atome gruppiert. Die acht Fe(j_2)-Atome in der Zelle liegen auf den vier Diagonalen bei etwa $z = 1/4$ bzw. $3/4$. Die Fe Atome auf den Plätzen k_1 , k_2 , j_1 und e bilden Hexagone, von denen sich je eines oberhalb und unterhalb der j_2 -Plätze befindet.

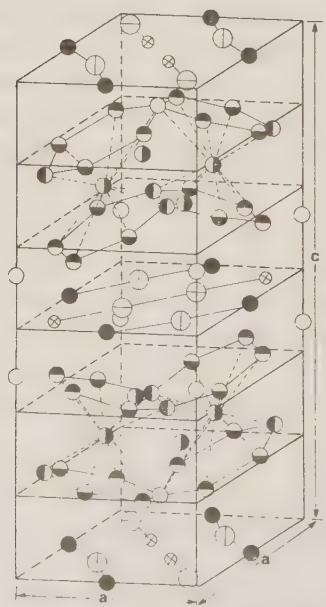


Abb. 2.1:

Einheitszelle der Kristallstruktur von $Nd_2Fe_{14}B$ (nach Herbst et al. 1984).

○ Nd f ○ Nd g

◐ Fe k_1 ◑ Fe k_2

● Fe j_1 ● Fe j_2

● Fe c ○ Fe e

⊗ B g

Zur Interpretation der gemessenen Spektren ist es notwendig, eine Vorstellung von den lokalen Umgebungen der verschiedenen Gitterplätze zu haben. Abb. 2.2 stellt diese in Histogrammform dar. Die mittleren Abstände zu den nächsten Fe-Nachbarn sind als Dreiecke eingezeichnet.

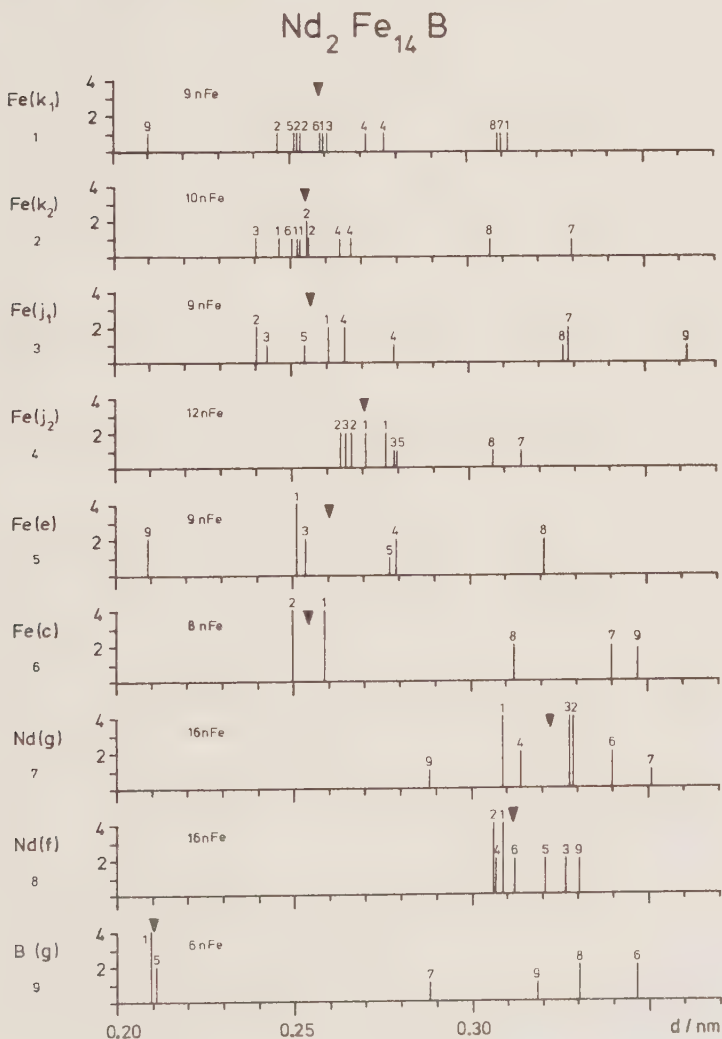


Abb. 2.2: Umgebungen der 9 verschiedenen Gitterplätze in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Die mittleren Abstände zu den nächsten Fe-Nachbarn sind mit Dreiecken gekennzeichnet.

An den Fe-Plätzen variiert die Anzahl der nächsten Fe-Nachbarn von acht (c-Platz) bis zwölf (j_2 -Platz). Der Bereich der Abstände erstreckt sich von 0.240 bis 0.279nm, wobei der mittlere Fe-Fe Abstand etwa 0.255nm beträgt und nur am j_2 -Platz mit 0.270nm etwas größer ist. Nur an zwei Gitterplätzen (k_1 , e) findet man Bor als nächste Nachbarn, während alle Fe-Plätze mindestens zwei Nd Nachbarn, die Plätze j_1 und c jedoch drei bzw. vier Nd Nachbarn haben. Unter den Fe-Plätzen ist nur die Umgebung des j_2 -Platzes relativ einfach zu beschreiben. Es handelt sich - wie schon erwähnt - um zwei Hexagone aus Fe-Atomen und den beiden Nd-Atomen oberhalb und unterhalb der j_2 -Position auf den Spiegelebenen. Beide Hexagone sind gegenüber der c-Achse leicht geneigt. Von allen Fe-Plätzen ist hier der mittlere Fe-Fe Abstand mit 0.270nm am größten, die Variation der Abstände mit 0.008nm jedoch am geringsten.

Die Nd-Atome auf den Gitterplätzen f und g mit der Punktsymmetrie mm haben eine ähnliche Umgebung. Sie besteht aus zwei Fe(c)-Atomen auf der Spiegelebene und aus je einem Fe(j_2)-Atom mit dem Hexagon seiner nächsten Nachbarn oberhalb und unterhalb der Ebene. Beide Nd-Plätze haben damit 16 Fe-Nachbarn in etwas unterschiedlicher räumlicher Anordnung. Zusätzlich findet man für den Nd(f)-Platz zwei Nd- und zwei B-Nachbarn und für den Nd(g)-Platz drei Nd- und einen B-Nachbarn.

Am einfachsten zu beschreiben ist die Umgebung von Bor auf den g-Plätzen mit der Punktsymmetrie mm. Die nächsten Nachbarn sind vier Fe(k_1)- und zwei Fe(e)-Atome, angeordnet auf den Ecken eines trigonalen Prismas, das aufrecht in der Einheitszelle steht (Abb. 2.3). Der mittlere B-Fe-Abstand beträgt 0.210nm, was etwa der Summe des kovalenten Radius von B in tetragonaler Umgebung (0.088nm, Luborsky et al. 1980) und des Goldschmitttradius von Fe (0.128nm, Hume-Rothery et al. 1969) entspricht. Drei Nd-Atome außerhalb der rechtwinkligen Flächen des Prismas sind die übernächsten Nachbarn mit deutlich größeren Abständen.

Die Projektion der Positionen der B-Atome und ihrer Umgebungen auf die tetragonale Ebene ist in Abb. 2.3 ebenfalls dargestellt. In [100]-Richtung sind die B-Positionen um 0.215 bzw. 0.225nm versetzt, wobei sich auf allen Ebenen die gleiche Anzahl von B Atomen befindet. In [110]-Richtung findet man Ebenen im Abstand von 0.159 bzw. 0.304nm mit einem Besetzungsverhältnis von 2:1.

Besonders wichtig für die Grundlagenforschung ist die Möglichkeit, isomorphe Legierungen mit anderen SE-Atomen (SE = Seltene Erden), Übergangsmetallen und Metalloiden herzustellen. Speziell bei der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie kann man bei Substitution von Atomsorten durch Vergleich von Spektren die wesentlichen Hyperfeinwechselwirkungen bestimmen.

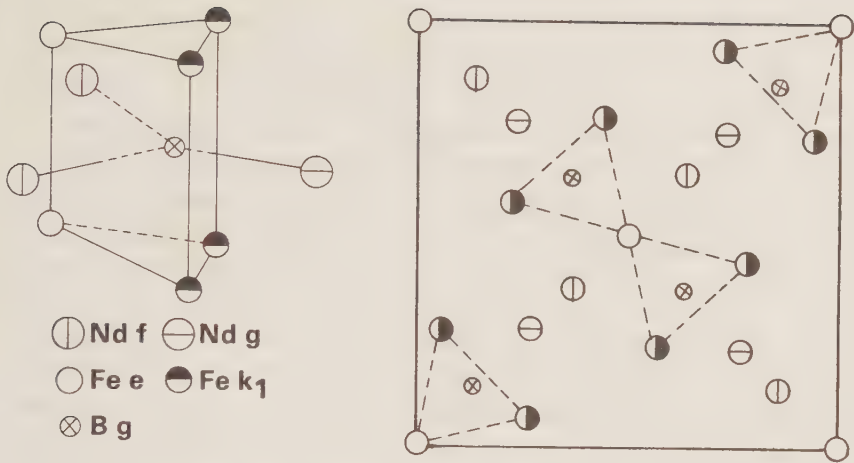


Abb. 2.3: Umgebung des B-Platzes in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (nach Herbst et al. 1984) und Projektion der B-Positionen auf die tetragonale Ebene.

In $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist die Substitution von Nd durch andere SE-Atome (bis auf Eu) sowie Y und Th möglich /Sinnema et al. 1984, Buschow et al. 1985a, 1985b, Burlet et al. 1986/, wobei sich die Gitterkonstanten mit größer werdendem Z der SE-Atome durch die Lanthanidenkontraktion verringern. Als einziger Vertreter der Seltenen Erden liegt Ce als vierwertiges Ion vor, was zu einer deutlichen Verringerung der Gitterkonstanten führt /Sinnema et al. 1984/. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden Y und Th in dieser Arbeit zu den Seltenen-Erden gezählt.

Gegenüber den Fe-Legierungen gelingt die Herstellung von $\text{SE}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ nur mit den SE = Y, La, Pr, Nd, Gd, und Tb /Buschow et al. 1985a/. Von diesen Legierungen wurden bisher nur die Strukturparameter in $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ bestimmt /Herbst et al. 1986a/. Der mittlere Abstand B-Co von 0.206nm ist wegen des etwas kleineren Co-Goldschmitttradius (0.125nm, Hume-Rothery et al. 1969) geringer als der B-Fe-Abstand in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Als Substitutionselement für B wurde bisher nur C in reine Fe-Proben mit allen SE bis auf Y und Ce eingebaut /Liu et al. 1987, Gueramian et al. 1987, Denissen et al. 1988/. Mit den Strukturparametern von $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ aus Röntgenstreuungsmessungen /Denissen et al. 1988/ findet man entsprechend dem kleineren kovalenten Radius des C-Atoms (0.077nm, Luborsky et al. 1980) mittlere C-Fe-Abstände von 0.200nm. Die Fe-Fe- bzw. Fe-Lu-Abstände unterscheiden sich nicht von denen in der B-Probe.

2.2

Magnetische Eigenschaften

Zusammen mit der Kristallstruktur bestimmen die mikroskopischen magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers die wesentlichen Merkmale eines KMR Spektrums wie Form und Schwerpunkt auf der Frequenzskala sowie die Signalamplitude. Dieses Kapitel faßt einige für die Interpretation der Meßergebnisse wichtige Eigenschaften von $\text{SE}_2\text{UM}_{14}\text{M}$ Legierungen zusammen.

Zunächst werden magnetische Eigenschaften des UM- und SE-Untergitters und die Wechselwirkungen in bzw. zwischen den beiden Untergittern beschrieben. Diese bestimmen zusammen mit der magnetokristallinen Anisotropie die magnetische Struktur und die Eigenschaften von Domänenwänden. Während die magnetische Struktur durch experimentelle und theoretische Untersuchungen zumindest in den meisten Fe-Legierungen gut bekannt ist, sind über Domänenwände nur wenige Daten bei Raumtemperatur zu finden. Wegen ihrer besonderen Bedeutung bei der Interpretation von KMR Spektren werden daher noch für diese Arbeit wesentliche Merkmale von Domänenwänden aus Literaturangaben abgeleitet.

2.2.1 Magnetische Momente und Austauschwechselwirkungen

Die magnetischen Momente der beiden Untergitter sind mit Magnetisierungsmessungen als Methode zur Bestimmung der mittleren magnetischen Momente $\bar{\mu}$ der Legierungen und auch mit mikroskopischen Methoden wie Neutronenstreuung und Mößbauerspektroskopie untersucht worden, die eine platzabhängige Bestimmung erlauben.

In Tab. 2.1 (Seite 16) sind die aus Magnetisierungsmessungen abgeleiteten Daten der untersuchten Legierungen aufgeführt.

Das UM-Untergitter ordnet nach temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen /Sinnema et al. 1984, Buschow et al. 1985a/ und Neutronenstreumessungen /Herbst und Yelon 1985, 1986a/ ferromagnetisch. Während sich in der Y-bzw. La-Probe das mittlere magnetische Fe-Moment $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ ($2.19\mu_{\text{B}}$) praktisch nicht von dem in bcc-Fe unterscheidet, ist das mittlere Co-Moment $\bar{\mu}_{\text{Co}}$ ($1.39\mu_{\text{B}}$ bzw. $1.45\mu_{\text{B}}$) gegenüber dem Wert in hcp-Co ($1.72\mu_{\text{B}}$) deutlich verringert und reagiert somit viel empfindlicher auf das Vorhandensein von Elektronendonatoren wie Selteneerden und Bor. Dieses Verhalten ist bekannt von vielen anderen SE_xUM_y -Legierungen /Buschow 1980/ und Übergangsmetallboriden /Buschow 1977/ mit gleicher Kristallstruktur für UM = Fe und Co. Huang et al. /1986/ erklären dies mit einer Bandstruktur, die für die reine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe einem schwachen Ferromagneten entspricht. Durch Substitution von Fe durch Co erhöht sich die Fermienergie und das

Majoritätsband wird ganz aufgefüllt, sodaß das resultierende Moment kleiner ist. In den Ce, Lu, Th und C haltigen Proben werden an der Abnahme des mittleren Fe-Momentes andere Effekte deutlich, die während der Interpretation (Kap. 5.2) diskutiert werden.

Die magnetischen Momente der SE-Atome wurden mit den drei anfangs erwähnten Methoden bestimmt. Aus Messungen der Sättigungsmagnetisierung bei 4.2K für Fe-Legierungen ergibt sich durch Subtraktion der gemessenen Magnetisierungen und der Magnetisierung der $Y_2Fe_{14}B$ Probe ferromagnetische Ordnung des Fe- und SE-Untergitters bei leichten (SE = Pr .. Sm) und eine ferrimagnetische Ordnung bei schweren SE Atomen (SE = Gd .. Yb). Die aus den SE-Untergittermagnetisierungen bestimmten mittleren Momente $\bar{\mu}_{SE}$ sind zusammen mit den Momenten freier dreiwertig positiver SE-Ionen, die sich aus dem Produkt des Lande-Faktors g_J mit dem Gesamtdrehimpuls J berechnen, in Tab. 2.1 angegeben.

Für Fe-Legierungen ergeben Neutronenstreuungen mit SE = Nd /Herbst et al. 1985/, Pr und Dy /Herbst und Yelon 1985/ und Tm /Yamada et al. 1985/ bei 77K etwas kleinere Werte für $\bar{\mu}_{Fe}$ und $\bar{\mu}_{SE}$ als die in Tab. 2.1 angegebenen, während Mößbauermessungen an Dy und Tm /Gubbens et al. 1986, 1987/ sowie KMR-Messungen an Nd und Dy /Berthier et al. 1986/ nur geringe Abweichungen der Hyperfeinfelder von denen freier Ionen im Zustand 3+ aufweisen. Man kann daher auch auf nur geringe Abweichungen der magnetischen Momente in $SE_2Fe_{14}B$ von denen freier Ionen schließen.

Für Co-Legierungen ergeben die Analysen zu kleine Werte $\bar{\mu}_{SE}$ für Pr, Nd und Sm, was möglicherweise auf eine nichtkollineare Spinstruktur zurückzuführen ist /Buschow et al. 1985a/. Besonders deutlich wird dies in der Sm-Probe, in der man parallele Spinstellung erwartet. Stattdessen ist M_S kleiner als in der Y- bzw. La-Probe. Ähnliches Verhalten stellte man nach Buschow et al. /1985a/ auch schon in $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} und $SmFe_2$ fest.

Die Austauschwechselwirkung wird in diesen Legierungen überwiegend mit Hilfe des Heisenbergmodells diskutiert. Wegen der komplizierten Kristallstruktur mit Unterschieden in der Anzahl, Sorte und den Abständen nächster Nachbarn können die Magnituden der Wechselwirkungen nur als Mittelwerte innerhalb der Untergitters bzw. zwischen den Untergittern aus der Molekularfeldnäherung bestimmt werden.

Die Austauschwechselwirkungskonstante der UM-UM-Wechselwirkung J_{UM-UM} ist positiv wegen der ferromagnetischen Ordnung der UM-Spinmomente und die der M-SE-Wechselwirkung J_{UM-SE} negativ wegen der antiparallelen Orientierung der UM- und SE-Spinmomente.

Die Berechnung der $J_{i,j}$ nach dem Molekularfeldansatz geht von den Gleichungen aus /Buschow et al. 1985a/:

$$3kT_C = a_{UM-UM} + \sqrt{a_{UM-UM}^2 + 4 \cdot a_{UM-SE}^2} \quad (2.1)$$

mit den Molekularfeldkoeffizienten

$$a_{UM-UM} = N_{UM} \cdot J_{UM-UM} \cdot S_{UM} \cdot (S_{UM}+1) \quad \text{und} \\ a_{UM-SE}^2 = N_{UM} \cdot N_{SE} \cdot J_{UM-SE}^2 \cdot S_{UM} \cdot (S_{UM}+1) \cdot S_{SE} \cdot (S_{SE}+1).$$

Hierbei bedeuten T_C die Curietemperatur, $N_{UM,SE}$ die mittlere Anzahl und $S_{UM,SE}$ die mittleren Spins der nächsten UM- bzw. SE-Nachbarn. Für Legierungen mit den nichtmagnetischen SE erhält man mit der Annahme von 10 nächsten UM-Nachbarn um ein UM Atom (Abb. 2.2) und einem Spin $S_{UM} = \bar{\mu}_{UM}/2 \cdot \mu_B$ Werte im Bereich (Tab. 2.1, Seite 16)

$$3.97 \leq J_{Fe-Fe} \leq 5.54 \cdot 10^{-22} J \quad \text{und} \quad 15.65 \leq J_{Co-Co} \leq 17.66 \cdot 10^{-22} J.$$

Während J_{Co-Co} etwa die Hälfte des Wertes in hcp-Co erreicht ($29.9 \cdot 10^{-22} J$), ist J_{Fe-Fe} etwa um einen Faktor vier kleiner als in bcc-Fe ($19.1 \cdot 10^{-22} J$). In mehreren Arbeiten /Givord et al. 1984b, Coey 1986, Fruchart et al. 1987/ werden an einigen Fe Plätzen antiferromagnetische Kopplungen zu einzelnen Nachbarn mit Abständen von weniger als 0.25nm vermutet als Folge der empfindlichen Abhängigkeit der Fe-Fe-Austauschwechselwirkung von der interatomaren Distanz.

Unter der Annahme einer konstanten UM-UM-Austauschwechselwirkung wie in $La_2UM_{14}B$ bzw. $Lu_2Fe_{14}C$ und Vernachlässigung des Terms J_{SE-SE} kann nun in Legierungen mit magnetischen SE der Wert von J_{UM-SE} bestimmt werden. Setzt man für S_{SE} die Werte freier Ionen ein und für N_{UM} und $N_{SE} = 16$ bzw. 2.5, so erhält man die in Tab. 2.1 angegebenen Ergebnisse. Die Austauschwechselwirkungskonstanten J_{UM-UM} sind deutlich größer als die Konstanten J_{UM-SE} , weil die 3d-Orbitale benachbarter UM-Atome überlappen, während die UM- und SE-Momente durch die abgeschirmten 4f-Orbitale nur über einen indirekten Mechanismus wie polarisierte Leitungselektronen (RKKY-Wechselwirkung) bzw. polarisierte 5d-Elektronen wechselwirken /Campbell 1972/. Eine indirekte Wechselwirkung ähnlich der zwischen UM- und SE-Momenten wird zwischen den 4f-Momenten angenommen, die allerdings um etwa eine Größenordnung schwächer ist /Beloritzky et al. 1987, Cadogan et al. 1987/ ist und hier vernachlässigt werden kann.

Ein Vergleich der Daten mit Ergebnissen aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes an SE-Kernorten in Fe-Legierungen zeigt eine gute Übereinstimmung im Falle von Gd ($J_{Fe-Gd} = -1.45 \cdot 10^{-22} J$, Boje et al.

1985) und einen ähnlichen Wert im Falle von Dy ($J_{\text{Fe-Dy}} = -1.8 \cdot 10^{-22} \text{ J}$, Gubbens et al. 1986). Für die Fe-Legierungen (bis auf $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) wurde aus den SE-Untergittermagnetisierungen ein Mittelwert von $J_{\text{Fe-SE}} = -1.4 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ bestimmt /Hirosewa et al. 1986/, der etwa dem Mittelwert der in Tab. 2.1 angegebenen Austauschkonstanten entspricht.

2.2.2 Magnetokristalline Anisotropie und Domänenwände

Die magnetokristalline Anisotropie in tetragonalen Kristallen läßt sich mit der phänomenologischen Beziehung zwischen der Anisotropieenergie E_A und der Orientierung der Magnetisierung im Kristall beschreiben:

$$E_A = K_1 \cdot \sin^2 \theta + K_2 \cdot \sin^4 \theta + K_3 \cdot \sin^4 \theta \cdot \cos(4\phi) + O(\theta^6) + \dots \quad (2.2)$$

wobei K_i die Anisotropiekonstanten und θ und ϕ die Winkel der Magnetisierung mit der [001]- bzw. [100]-Achse bedeuten. Die leichte Richtung der Magnetisierung ergibt sich durch das Minimum von E_A bei vorgegebenen K_i . Mit Röntgenstreuexperimenten an im Magnetfeld ausgerichteten Pulverproben /Sinnema et al. 1984, Buschow et al. 1985a/ und Magnetisierungsmessungen an Einkristallen wurde die Art der Anisotropie in allen und die Anisotropiekonstanten bei 4.2K in einigen Verbindungen bestimmt (Tab. 2.1, Seite 16). In Legierungen mit SE-Atomen ohne Bahndrehimpuls L_{SE} wurde für das Fe- bzw. Co-Untergitter axiale ($\mu_{\text{Fe}} \parallel c$) bzw. planare ($\mu_{\text{Co}} \perp c$) Anisotropie festgestellt. Wegen der komplexen Elektronenstruktur und der großen Anzahl der UM-Gitterplätze lassen sich nur qualitative Aussagen über die Ursache machen. Die Anisotropie des Fe-Untergitters könnte durch einen kleinen resultierenden Bahndrehimpuls der 3d Elektronen an einigen Gitterplätzen hervorgerufen werden /Sinnema et al. 1984, Coey 1986/.

In Tab. 2.1. sind ebenfalls die aus Magnetisierungsmessungen erhaltenen Anisotropiefelder B_A angegeben. Diese Werte geben die Magnitude des Magnetfeldes an, das zur Orientierung der magnetischen Momente parallel zur schweren Richtung angelegt werden muß. Existieren SE-Bahnmomente (d.h. $L_{\text{SE}} \neq 0$), kann man bei 4.2K drei Fälle unterscheiden (Tab. 2.1): Pr-Legierungen zeigen axiale, Sm-, Er- und Tm- Legierungen planare Anisotropie und Nd und Ho Legierungen ebenfalls axiale Anisotropie, aber eine aus der c-Achse verkippte Magnetisierung.

An der Erhöhung der Anisotropiekonstanten und des bei einigen Verbindungen auftretenden Wechsels der leichten Richtung bei Einbau von SE-Ionen mit $L_{\text{SE}} \neq 0$ erkennt man den dominierenden Einfluß der SE Einionenanisotropie: durch die Wechselwirkung der stark anisotropen 4f-Ladungsverteilung mit dem Kristallfeld richten sich die 4f-Momente aus und zwingen bei unter-

schiedlichen leichten Richtungen der ÜM - und SE -Magnetisierung die ÜM -Momente über die Austauschwechselwirkung in die gleiche Richtung. Die beiden Anisotropiearten sind mit dem Vorzeichen des Stevens-Koeffizienten zweiter Ordnung α_j korreliert /Sinnema 1984/ ($\alpha_j < 0$: axiale Anisotropie, $\alpha_j > 0$: planare Anisotropie). Man kann annehmen, daß sich das Kristallfeld in der räumlichen Orientierung nicht und in der Magnitude bei Substitution von SE -Atomen nur wenig ändert. Die verkippte Spinstruktur in den Nd - und Ho -Proben wird durch Kristallfeldeffekte höherer Ordnung hervorgerufen /Givord et al. 1984a, 1984b/.

Im Gegensatz zu den oben aufgeführten magnetischen Größen gibt es nur wenige Untersuchungen von Domänen und Domänenwänden in $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Proben mit einaxialer Anisotropie. Magnetooptische Kerr-Effekt- und Bittertechnikexperimente bei Raumtemperatur beschränken sich auf die Bestimmung der Domänenbreite, woraus sich dann mit bekannten Größen für die Sättigungsmagnetisierung und der Anisotropiekonstanten die Wandenergie γ_w und die Wandbreite δ_w bestimmen läßt /Rosenberg und Tanasoiu 1975, Bodenberger und Hubert 1977/. Die Wandbreiten sind stark legierungsabhängig und variieren von 3.9nm in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bis 11.4nm in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei Raumtemperatur (s.u.).

Es ist nicht möglich, den Magnetisierungsverlauf in Domänenwänden experimentell zu bestimmen. Daher werden im folgenden einige Betrachtungen über Domänenwände angestellt, die streng nur für unendlich ausgedehnte einkristalline Proben gültig sind. Effekte, die durch Oberflächen der Körner des zerkleinerten Probenmaterials bzw. verschiedene Orientierungen von Kristalliten innerhalb der Körner hervorgerufen werden können, werden am Ende dieses Kapitels diskutiert.

Die Orientierung einer Domänenwand im Kristall läßt sich aus der Betrachtung der Energie ableiten, die durch die Drehung der magnetischen Momente gegeneinander (Erhöhung der Austauschenergie) und aus der leichten Achse (Erhöhung der magnetokristallinen Anisotropieenergie) entsteht. Da die Zunahme der Austauschenergie kaum von der Orientierung der Momente im Kristall abhängt, bestimmt die Anisotropieenergie die Richtung, um die sich die magnetischen Momente drehen. Diese wird im folgenden als Wandnormale e_ξ bezeichnet, deren Ursprung in der Wandmitte liegt. Der maximale Drehwinkel ist durch die energetisch äquivalenten leichten Richtungen gegeben. In den hier untersuchten Legierungen sollten daher 180° - und 90° -Wände bei axialer bzw. planarer Anisotropie auftreten. In dem idealen Kristall findet die Magnetisierungsrotation zur Verringerung von Streufeldern in einer Ebene statt /Hubert 1977/.

Für die Fe-haltigen Verbindungen mit axialer Anisotropie und $K_3 > 0$ (Tab. 2.1) drehen sich die Momente in der (110) Ebene mit der Wandnormalen parallel zu [110]. In den Legierungen mit planarer Anisotropie drehen sich die Momente für den Fall $K_3 < 0$ aus der [100]- in die [010]-Richtung um die [001]-Achse. In Nd- und Ho-Legierungen entspricht die magnetische Struktur der Wände wahrscheinlich nicht den üblichen 180° -Wänden.

Die räumliche Orientierung der magnetischen Momente innerhalb der Wände ist nicht direkt meßbar. Es gibt zwei klassische Modelle - das mikroskopische und das Kontinuumsmodell - zur Berechnung der Wandstruktur $\mu(r)$. Beide gehen von folgendem Ansatz für die Energie einer Domänenwand aus

$$E_W = \sum_{i \neq j} -J_{ij} S_i \cdot S_j + K'_{1,i} \cdot \sin^2 \theta_i + K'_{2,i} \cdot \sin^4 \theta_i + K'_{3,i} \sin^4 \theta_i \cdot \cos(4\phi) - |J_{ij} S_i S_j| \quad (2.3)$$

Der erste Ausdruck beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen Spins S_i und deren nächsten Nachbarspins S_j . Die K' sind spezifische Anisotropiekonstanten für die verschiedenen Gitterplätze und müssen hier die Dimension einer Energie haben. Der letzte Term beschreibt die Austauschenergie der magnetischen Momente bei Spinstellung wie in einer Domäne. Summiert wird über alle magnetischen Momente in der Wand. Die Bestimmung des Energieminimums ist gleichbedeutend mit der Bestimmung der Abweichungen der magnetischen Momente aus der leichten Richtung.

In dem mikroskopischen Modell werden die Orientierungen der Spins zunächst vorgegeben und durch geeignete analytische oder numerische Methoden (z.B. das Newton'sche Verfahren) so variiert, daß E_W minimal wird. Durch Spiegelebenen in der Kristallstruktur lassen sich periodische Randbedingungen schaffen, die eine drastische Verringerung der Anzahl der zu betrachteten Momente erlauben. Nach diesem Verfahren wurden in SmCo_5 /Hilzinger und Kronmüller 1972/ und Dy und Tb /Egami und Graham 1971/ mit relativ einfachen Kristallstrukturen und daher genauer bestimmbaren Parametern J_{ij} und K'_i Domänenwände berechnet. Bei großen Werten des Verhältnisses von Anisotropieenergie und Austauschwechselwirkungsenergie mit allen Nachbarn ergeben sich an bestimmten Gitterplätzen Abweichungen von einer monotonen Drehung der magnetischen Momente /Hilzinger und Kronmüller 1972/. Dies wird im Kap. 5.3.9 noch einmal aufgegriffen.

In dem Kontinuumsmodell werden solche Effekte nicht erfaßt, weil man Gl. 2.3 in eine Gleichung für ein Kontinuum umwandelt und mittlere Austausch- und Anisotropiekonstanten einsetzt. Dabei geht man zu einer Energiedichte

über, indem man den Ausdruck durch ein Volumen V dividiert, entwickelt den ersten Term in eine Taylorreihe und erhält unter der Voraussetzung der Drehung in einer Ebene senkrecht zu e_ξ in erster Näherung /Hilzinger und Kronmüller 1972/ als Differenz der Austauschwechselwirkung

$$\frac{\Delta E_{WW}}{V} = \frac{1}{2V} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j (\xi_{ij})^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right)^2 \Big|_{\xi_i}$$

mit der Projektion ξ_{ij} des Abstandsvektors r_{ij} zwischen den beiden Spins i und j auf die Wandnormale e_ξ , dem Abstand ξ_i des Spins i von der Wandmitte und dem Winkel α , der die Orientierung des Spins i bezüglich der leichten Achse angibt. Bei langsamer Variation der Magnetisierungsrichtung in dem betrachteten Volumen kann man den Differentialausdruck als konstant ansehen und man erhält eine Austauschenergiedichte

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_{WW}}{V} &\approx (\sum_{UM-UM} J_{UM-UM} \cdot S_{UM}^2 + \sum_{UM-SE} J_{UM-SE} \cdot S_{UM} \cdot S_{SE}) \left(\frac{d\alpha}{d\xi} \right)^2 \\ \frac{\Delta E_{WW}}{V} &\approx A \left(\frac{d\alpha}{d\xi} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

mit den Gittersummen $\sum$ für $UM-UM$ - bzw. $UM-SE$ -Umgebungen und der Austauschkonstanten A . Die Berechnung der Funktion $\alpha(\xi)$ erfolgt nun nach dem von Hubert /1977/ beschriebenen Verfahren mit der Variationsrechnung, wobei wegen der einfacheren Rechnung die Abweichung von der Richtung in der Wandmitte bestimmt wird. Bei Vernachlässigung der Anisotropiekonstanten höherer Ordnung ergibt sich für Legierungen mit axialer Anisotropie ($\alpha = \theta$)

$$\begin{aligned} \xi(\theta) &= \sqrt{|A / K_1|} \int_0^\theta \frac{d\theta'}{\cos \theta'}, \quad \text{und} \\ \theta(\xi) &= \arcsin [\tanh(\sqrt{K_1/A} \xi)] \end{aligned} \quad (2.5)$$

und für Legierungen mit planarer Anisotropie der Ausdruck ($\alpha = \phi$)

$$\begin{aligned} \xi(\phi) &= \sqrt{|A / K_3|} \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\phi \frac{d\phi'}{\cos(2\phi')}, \quad \text{und} \\ \phi(\xi) &= \text{sign}(\xi) \left[-\frac{\pi}{4} + \arctan \left(\exp(2\sqrt{2} \sqrt{|K_3 / A|} |\xi|) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.6).$$

Zur Bestimmung der Austauschkonstanten A der verschiedenen $SE_2UM_{14}M$ Legierungen wurden repräsentative Gittersummen $\sum_{UM-UM}$ und $\sum_{UM-SE}$ nach Gl. 2.3 für die $Md_2Fe_{14}B$ -Einheitszelle berechnet. Als nächste Nachbarn wurden Ato-

me bis zu einem Abstand von 0.38nm zugelassen, wodurch sich dann im Mittel 10 nächste UM- und 2.5 nächste SE-Nachbarn um ein UM-Atom und 16 nächste UM-Nachbarn um ein SE-Atom ergaben, entsprechend den Voraussetzungen zur Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten. Die Gittersummen Σ_{UM-UM} und Σ_{UM-SE} haben für die hier interessierenden Richtungen der Wandnormalen e_ξ die Werte:

Richtung von e_ξ	[100]	[110]	[001]
$\Sigma_{UM-UM} / 10^{10} \text{ m}^{-1}$	1.080	1.088	1.100
$\Sigma_{UM-SE} / 10^{10} \text{ m}^{-1}$	0.864	0.838	0.988

Eine Richtungsanisotropie tritt auf, weil Beiträge zu dem auf einen Spin wirkenden Drehmoment von Nachbarspins verschwinden, wenn die Spinnomente der Wechselwirkungspartner einen Winkel von 0^0 bzw. 180^0 einschließen, d.h. wenn sie sich auf einer Ebene mit einer Normalen parallel zu e_ξ befinden. Mit Strukturparametern kleinerer Einheitszellen $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ /Herbst et al. 1986a, 1986b/ berechnete Werte sind wegen der kleinen strukturellen Unterschiede nur um wenige Prozent verschieden.

Um ein Maß für die Wanddicke δ_w zu erhalten, wird die Definition nach Lilley (s. Hubert 1977) verwendet, nach der die Steigung der Funktion $\alpha(\xi)$ im Ursprung eine Gerade $\alpha'(\xi)$ definiert und die Wanddicke δ_w als Wert von ξ bei Erreichen der Winkel in den Domänen definiert ist. Für axiale und planare Anisotropie erhält man jeweils:

$$\delta_{w,ax} = \pi \cdot \sqrt{A / K_1} \quad , \quad \delta_{w,pl} = \frac{\pi}{2} \cdot \sqrt{A / K_3} \quad (2.7)$$

Im Falle der Legierungen mit verkippter Spinstruktur definiert man die Wandbreite nach Durst und Kronmüller /1986/ als

$$\delta_{w,ax} = \pi \cdot \sqrt{A / (K_1 + K_2)} \quad (2.8)$$

In Tab. 2.1 sind die berechneten Wandbreiten $\delta_{w,ber}$ angegeben. Zum Vergleich sind Daten aufgeführt ($\delta_{w,exp}$), die aus Kerr-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur mit dem Kontinuumsmodell von den Autoren oder in dieser Arbeit nach der Beziehung abgeleitet wurden /Chikazumi 1964/

$$\delta_{w,exp} = \frac{\pi}{4} \cdot \gamma_w / K_1 \quad (2.9),$$

wobei γ_w die spezifische Wandenergie (in J/m^2) bedeutet.

Die deutliche Abnahme der berechneten Wandbreite für die Pr- und Nd-Legierungen gegenüber den Werten in den Y- und Gd-Proben wird wiedergegeben. Für den weiteren Vergleich muß man mehrere Effekte diskutieren. Die mögli-

T_C (K)	M_S (kA/m)	$\bar{\mu}_{UM}$ (μ_B)	$\bar{\mu}_{SE}$ (μ_B)	$g_J \cdot J$ ($10^{-22} J$)	J_{UM-UM} ($10^{-22} J$)	J_{UM-SE} ($10^{-22} J$)	B_A (T)	K_1 (MJ/m ³)	K_2 (MJ/m ³)	K_3 (MJ/m ³)	A (10 ⁻¹² J/m)	$\delta_{W,ber}$ (nm)	$\delta_{W,exp}$ (nm)
a	558 ¹	1235 ¹	2.20 ¹	0	0	5.00	0	3-4 ¹	0.9 ⁶	-	5.98	8.1	10.1 ⁸
a	530 ¹	1182 ¹	2.19 ¹	0	0	4.75	0	3 ¹	-	-	-	-	-
a	425 ¹	1220 ¹	2.14 ¹	0	0	3.97	0	5-6 ¹	1.8 ⁶	-	4.75	11.7	-
a	565 ¹	1248 ¹	2.20 ¹	0.8 ¹	3.2	4.75	-2.14	29 ¹	24 ⁶	-	7.38	1.7	4.7 ¹⁰
v	560 ¹	1371 ¹	2.20 ¹	2.0 ¹	3.3	4.75	-1.90	32 ¹	16 ⁶	0.45 ⁶	7.93	2.6	3.9-6.1 ¹¹
p	616 ¹	1245 ²	2.20 ²	0.3	0.7	4.75	-1.68	40 ¹	26 ⁶	-	1.4 ⁶	10.57	4.3
a	650 ¹	709 ¹	2.20 ¹	6.4 ¹	7.0	4.75	-1.52	4-5 ¹	0.6 ⁷	-	-0.01 ⁷	9.87	11.4
v	565 ¹	440 ¹	2.20 ¹	10.0 ¹	10.0	4.75	-1.24	-	-	4.4 ⁶	0.12 ⁶	7.63	4.8
p	550 ¹	550 ¹	2.20 ¹	8.7 ¹	9.0	4.75	-1.17	26 ¹	-	-	-0.29 ⁶	6.96	7.7
a	535 ¹	1160 ¹	2.00 ¹	0	0	5.54	0	-	-	-	-	-	-
a	480 ²	1121 ²	2.04 ²	0	0	4.82	0	-	-	-	-	-	-
a	613 ⁴	719 ⁴	2.28	7.0	7	5.26	-1.60	-	-	-	-	-	-
a	493 ⁴	1132 ⁴	1.94	0	0	5.26	0	-	-	-	-	-	-
p	1015 ⁵	834 ⁵	1.39 ⁵	0	0	17.66	0	6-7 ⁵	-	-	-	-	-
p	955 ⁵	834 ²	1.45 ²	0	0	15.65	0	6-7 ⁵	-1.4 ⁶	-	-0.005 ⁶	11.91	77.5
v	1007 ⁵	1066 ²	1.45 ²	2.2	3.2	15.65	-4.03	30 ⁵	-1.4 ⁶	19 ⁶	-	~12.02	2.6
p	1029 ⁵	768 ²	1.45 ²	0.6	0.7	15.65	-2.69	-	-	-	-	-	-
p	1050 ⁵	293 ²	1.45 ²	6.7	7.0	15.65	-2.30	-	-1.2 ⁶	-	-0.001 ⁶	14.65	167

Tab. 2.1: Literaturwerte der Curietemperatur T_C , Sättigungsmagnetisierung M_S , Anisotropiefelder (B_A), Anisotropiekonstanten (K_1 , K_2 , K_3) und Domänenwandbreiten ($\delta_{W,exp}$). Die anderen Daten wurden mit den im Text beschriebenen Verfahren berechnet.
1: Sinnema et al. 1984a, 2: Hiroyoshi et al. 1985a, 3: Pedziwiatr et al. 1986a, 4: Guerman et al. 1987 5: Buschow et al. 1985a 6: Yamauchi et al. 1986a, 7: Corner 1986, 8: Yamauchi et al. 1987a, 9: Szymczak et al. 1987a, 10: Szymczak et al. 1985a, 11: Dürst und Krommüller 1986a, 12: Sagawa et al. 1985b 13: Livingston 1984

che Variation der Daten durch die unterschiedliche Probenpräparationen, Meßtechniken und angewandten Modelle wird bei der am häufigsten untersuchten Legierung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ deutlich: die Werte streuen von 3.9nm bis 6.1nm ($\pm 22\%$). Weiterhin müssen die unterschiedlichen Temperaturen berücksichtigt werden. Die Austauschenergie nimmt mit sinkender Temperatur zu, während die Abhängigkeit der Anisotropieenergie komplexes Verhalten zeigt: in den Fe-haltigen Legierungen mit $\text{SE} = \text{Y}$ und Gd ist K_1 bei 4.2K etwa 30% kleiner (Y: Givord et al. 1984a, Gd: Corner 1986) als bei 300K, sodaß die Wandbreite bei tiefen Temperaturen etwas größer sein sollte, während im Falle $\text{SE} = \text{Pr}$ und Nd die Zunahme der Anisotropiekonstanten um das 2.4- bzw. 2.7-fache /Hirosawa et al. 1985/ eine deutliche Verringerung der Wandbreite erwarten läßt.

Um die Gültigkeit des Kontinuumsmodells abzuschätzen, kann man die Variation der Magnetisierungsorientierung in der Wandmitte bestimmen, die gerade dort maximal ist. Zwei benachbarte magnetische Momente bei $\xi = \pm 0.13\text{nm}$ sind in $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ um jeweils 6° , 25° und 17° verkippt. In der SmFeB -Probe mit der höchsten Anisotropie in der Ebene beträgt die Differenz nur 4° . Die Differenzen für $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind natürlich schon zu groß, um die Kontinuumsnäherung anzuwenden. Mangels eines besseren Modells für diese komplizierte Struktur kann darauf aber nicht verzichtet werden.

Der Einfluß der Geometrie (unregelmäßig geformte polykristalline Körner) auf die Eigenschaften von Domänenwänden kann sich durch Entmagnetisierungsfelder von Oberflächenladungen äußern, die der Magnetisierung entgegengerichtet sind, sowie Pinning-Zentren an den Oberflächen der Kristallite. Beide Mechanismen erhöhen die magnetostatische Gesamtenergie.

Die Wirkung auf die Wandeigenschaften hängt stark von der Größe der Anisotropiekonstanten ab, bei Dominanz der Anisotropieenergie wird der Einfluß der Störmechanismen schwächer. Wegen der hohen K_1 -Werte sind nur die beiden beschriebenen Wandarten zu erwarten. Die Magnetisierungsrichtung $\alpha(\xi)$ in der Wand und auch die Orientierung der 180° - und 90° -Wände wird sich bei den Fe haltigen Legierungen durch die hohen Werte von K_1 bzw. K_3 im Falle axialer und planarer Anisotropie kaum von den berechneten Funktionen bzw. Richtungen unterscheiden. In Legierungen mit axialer Anisotropie, aber kleinen Werten von K_3 können jedoch Oberflächeneffekte die Wandorientierungen in der Ebene drehen, während bei planarer Anisotropie die Magnetisierungsrichtung in Domänen nicht unbedingt den aus dem Vorzeichen von K_3 abgeleiteten Richtungen entsprechen muß.

3 Hyperfeinwechselwirkungen und Nachweis mit kernmagnetischer Resonanz

In diesem Kapitel werden zunächst die zur Interpretation der aufgenommenen Spektren relevanten statischen Hyperfeinwechselwirkungen und deren Auswirkungen vorgestellt. Es folgt eine kurze Beschreibung der Spin-Echo Methode, die beim Nachweis der Wechselwirkungen von zentraler Bedeutung ist, und dem Effekt der Signalverstärkung in magnetischen Materialien. Den Abschluß bildet die Beschreibung des Einflusses von Quadrupolwechselwirkung und Relaxation auf die Spin-Echo Amplitude. Dynamische Wechselwirkungen führen zur longitudinalen (Spin-Gitter-) und transversalen Relaxation, die am Ende des Kapitel kurz dargestellt werden.

3.1 Hyperfeinfeld und elektrischer Feldgradient am Kernort

In magnetischen Materialien gibt es an den Positionen von Atomkernen mehrere Arten von intrinsischen statischen magnetischen Feldern, deren Vektorsumme das Hyperfeinfeld B_{HF} ist. Mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer konnten Signale von B-, C-, Fe-, Co- und Y-Kernen identifiziert werden (Kap. 5). Während bei den C-, Fe- und Y-Spektren die Resonanz wegen des verschwindenden Kernquadrupolmomentes auf rein magnetischer Wechselwirkung beruht, ist dies bei den anderen Resonanzen nicht grundsätzlich klar. Natürlich lassen die Resonanzfrequenzen auf Hyperfeinfelder in vernünftiger Größe schließen, die gewichtigeren Argumente sind aber die folgenden:

- Im Fall von B-Spektren läßt sich durch Messungen nachweisen, daß die elektrische Wechselwirkung um Größenordnungen kleiner ist (Kap. 5.3). Außerdem skalieren sich die Resonanzfrequenzen der beiden Isotope mit den gyromagnetischen Verhältnissen und nicht mit den Quadrupolmomenten und Spins der beiden Kernsorten.

- In verschiedenen Kristallstrukturen, wo an den Kernorten unterschiedliche elektrische Feldgradienten zu erwarten sind, findet man ähnliche Resonanzfrequenzen, die sich im Falle von B-Signalen näherungsweise nach einem einfachen auf rein magnetischer Wechselwirkung basierenden Modell skalieren (Kap. 6).

In metallischen Verbindungen setzt sich das Hyperfeinfeld B_{HF} an einem Kern aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$B_{HF} = | B_{REP} + B_{LEP} + B_{Tr} + B_{Dip} + B_{Lor} + B_{Ent} + B_{ext} | \quad (3.1)$$

mit den Bezeichnungen

- B_{REP} = Beitrag von polarisierten Rumpfelektronen,
- B_{LEP} = Beitrag von polarisierten Leitungselektronen,
- B_{Tr} = transferiertes Hyperfeinfeld,
- B_{Dip} = Dipolfeld von magnetischen Momenten in nichtkubischer Umgebung,
- B_{Lor} = Lorentzfeld,
- B_{Ent} = Entmagnetisierungsfeld und
- B_{ext} = extern angelegtes Magnetfeld.

Die Richtungen der einzelnen Beiträge werden im allgemeinen bezüglich der Magnetisierungsrichtung angegeben.

Für ein von Rumpfelektronen erzeugtes Hyperfeinfeld muß das Atom ein magnetisches Moment μ besitzen. Dabei gibt es zwei Komponenten /Narath 1967/: einmal erzeugt ein Bahnmoment μ_{Bahn} einen dipolaren Beitrag durch die nichtsphärische Symmetrie der Orbitale und einen orbitalen Beitrag durch die Elektronenbewegung um den Kern, zum anderen werden die Elektronen innerhalb der 3d-Schalen mit Spin parallel zum 3d-Nettospin durch die Austauschwechselwirkung etwas nach außen gezogen bzw. die äußeren s-Elektronen nach außen abgestoßen /Watson und Freeman 1967/. Am Kernort ergibt sich damit eine negative Spindichte und durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung entsteht ein Hyperfeinfeld der Größe /Watson und Freeman 1967/

$$B_{\text{Kont}} = \frac{8}{3} \pi \mu_B \sum_{\text{ns}} [|\psi_{\text{ns}\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\text{ns}\downarrow}(0)|^2] \quad (3.2)$$

mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_{\text{ns},\downarrow}(0)|^2$ von s-Elektronen mit Spin parallel bzw. antiparallel zum magnetischen Moment und der Summe über alle s-Rumpfelektronen. Führt man eine Elektronenspindichte der Form $\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)$ ein, so läßt sich Gl. 3.2 umschreiben in

$$B_{\text{Kont}} = a_s [\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)] \quad (3.3)$$

mit a_s als Kopplungskonstante eines s-Elektrons an den Kern.

Bei vollständig gequenchtem Bahnmoment ist nur noch der letzte Mechanismus wirksam, weil hier nur eine Polarisierung der 3d-Elektronenspins eingeht, nicht aber eine räumliche zeitunabhängige Ausrichtung der Orbitale. Die beiden Beiträge lassen sich ausdrücken durch

$$B_{\text{REP}} = A_{\text{Bahn}} \cdot \mu_{\text{Bahn}} + A_{\text{Spin}} \cdot \mu_{\text{Spin}} \quad (3.4)$$

wobei A_{Bahn} und A_{Spin} die Kopplungskonstanten des Kerns an das Bahnmoment bzw. das Spinmoment des eigenen Atoms bezeichnen. Bahn- bzw. Spinmomente erzeugen Hyperfeinfelder, die jeweils parallel bzw. antiparallel zum Gesamtmoment gerichtet sind.

Der Mechanismus zur Entstehung von B_{LEP} entspricht dem für die Polarisation der s-Rumpfelektronen, nur daß es sich hier um Leitungselektronen handelt, deren räumliche Spindichte von den atomeigenen 3d-Elektronen verändert wird.

Das transferierte Feld B_{Tr} an einem Kernort wird dagegen durch Polarisation der s-Leitungselektronen von magnetischen Momenten in der Umgebung erzeugt. Auch hier basiert die Polarisation auf der Austauschwechselwirkung. In erster Näherung ist die Spindichte $\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)$ proportional zu /Yosida 1957, Buschow 1980/:

$$\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0) \sim \sum_i |\langle S_i^z \rangle| \cdot F(2k_F \cdot r_i) \quad (3.5)$$

mit $\langle S_i^z \rangle$ als Erwartungswert der z-Komponente des Spinmomentes eines Nachbarn im Abstand r_i , dem Fermi-Wellenvektor k_F und der Funktion $F(x) = (x \cdot \cos x - \sin x) / x^4$.

Das klassische Dipolfeld B_{Dip} kann nach der Gleichung

$$B_{Dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \sum_i \frac{3(\mu_i \cdot r_i)r_i}{r_i^5} - \frac{\mu_i}{r_i^3} \quad (3.6)$$

berechnet werden, wobei μ_0 die Permeabilitätskonstante und μ_i das magnetische Moment eines Atoms auf einem Gitterplatz im Abstand r_i zum Aufatom bedeuten.

Das Lorentzfeld wird durch die Oberflächenladungen auf der Lorentzkugel erzeugt /Kittel 1976/ und hat in den Domänen den Wert $\mu_0 M_S / 3$.

Die Berechnung des Dipolfeldes und des Lorentzfeldes in Domänen und Domänenwänden ist im Anhang (Kap. 8) beschrieben.

Ein Entmagnetisierungsfeld B_{Ent} entsteht durch Oberflächenladungen auf magnetisierten Körpern /Kittel 1976/. Im entmagnetisierten Zustand der Proben verschwindet B_{Ent} /Gossard et al. 1965/ und erreicht im magnetisch gesättigten Zustand den Wert $N\mu_0 M_S$ mit N als probenformabhängigen Entmagnetisierungsfaktor.

Zur genauen Interpretation der Spektren müssen die einzelnen Beiträge untersucht und - wenn möglich - quantitativ erfaßt werden. Die Hyperfeinfelder von polarisierten s-Elektronen, das Lorentz- und Entmagnetisierungsfeld sind isotrop, d.h. nur abhängig von der Größe der magnetischen Momente, nicht aber von deren räumlicher Orientierung. Dagegen zeigen

Dipolfelder an einzelnen Kernorten starken anisotropen Charakter. Bei der Berechnung der Größen B_{Dip} und B_{Lor} muß man die magnetische Struktur der Domänenwände berücksichtigen, und es ergibt sich eine Ortsabhängigkeit der Beiträge B_{Dip} und B_{Lor} (Kap. 8.1 und 8.2).

Zusätzlich zu magnetischen Feldern treten noch elektrische Felder durch die räumlich variierende elektrische Ladungsdichte auf und in Kristallstrukturen mit niedrigerer als kubischer Symmetrie existiert innerhalb des Kernvolumens ein Gradient des elektrischen Feldes. Man beschreibt diesen mit dem elektrischen Feldgradiententensor (EFG-Tensor) $\underline{V}''$ (zweifache Ableitung des Potentials V nach dem Ort), dessen Hauptachsensystem mit den Eigenvektoren e_1 , e_2 und e_3 und den Längen der Achsen V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} /Abragam 1961/.

Der Feldgradient am Kernort setzt sich im einfachsten Fall aus einem Gitterbeitrag $V''_{ii,G}$ von den Ladungen in der Umgebung zusammen, dem sich ein atomarer Beitrag $V''_{ii,A}$ überlagert, der die Polarisation der Rumpfelektronen durch den äußeren Feldgradienten $V''_{ii,G}$ beschreibt /Cohen und Reif 1958, Das und Schmidt 1985/. Mit dem Sternheimerfaktor γ_∞ , der die atomare Polarisierbarkeit angibt, ergibt sich für die einzelnen Eigenwerte des EFG-Tensors ($i = X, Y, Z$)

$$V_{ii} = (1 - \gamma_\infty) \cdot V_{ii,G} \quad (3.7).$$

Für die elektrische Hyperfeinwechselwirkung sind nur die Komponente V_{ZZ} und der Asymmetrieparameter $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$ sowie die Lage des Hauptachsensystems im Kristall wesentlich (s.u.).

Die Berechnung des elektrischen Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell ist in Kap. 8.4 im Anhang angegeben.

3.2 Magnetische und elektrische Hyperfeinwechselwirkungen

Die Wechselwirkung eines Kerndipolmoments μ_K mit dem Magnetfeld führt zum Kernzeemaneffekt. In den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ist die elektrische Wechselwirkung sehr viel schwächer und kann als Störung der magnetischen Wechselwirkung behandelt werden. Der Hamiltonoperator der Gesamtwechselwirkung schreibt sich nun in erster Näherung /Abragam 1961/

$$H_{\text{ges}} = H_{\text{magn}} + H_{\text{el}} = -\hbar \gamma B_{\text{HF}} \cdot I + \frac{1}{4} \hbar \nu_Q [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (3.8),$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum $\hbar$, dem Kernspin I und dessen Operator I mit den Komponenten I_x , I_y und I_z und dem Betrag $I(I+1)$, sowie der Quadrupolaufspaltungsfrequenz ν_Q . Man bezeichnet den Betrag des Produkts $|\gamma \cdot B_{\text{HF}}|$ als Larmorfrequenz $\omega_0 = 2\pi \nu_0$. ν_Q kann ausgedrückt werden durch:

$$\nu_Q = \frac{eQ}{2hI(2I-1)} \cdot V_{ZZ} \cdot (3\cos^2\theta_{EFG} - 1 + \eta \cdot \sin^2\theta_{EFG} \cdot \cos 2\phi_{EFG}) \quad (3.9)$$

mit der Elementarladung e und den Polar- und Azimutwinkeln θ_{EFG} und ϕ_{EFG} , die die Lage von B_{HF} im Hauptachsensystem des EFG-Tensors angeben.

Die Energieniveaus in Abhängigkeit von den magnetischen Quantenzahlen m berechnen sich mit den Zuständen $|m\rangle$

$$E(m) = -\hbar \omega_0 m + \frac{1}{4} h \nu_Q [3m^2 - I(I+1)] \quad (3.10)$$

und die Übergangsenergien und -frequenzen mit den Auswahlregeln für magnetische Dipolstrahlung ($\Delta m = \pm 1$). Die Besetzungszahlen der Zustände sind durch die Boltzmannverteilung $n(m) \sim e^{-E(m)/kT}$ (k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur) bestimmt. Abhängig vom Vorzeichen des Kerndipolmomentes bildet sich daher eine Kernmagnetisierung parallel ($\mu_K > 0$) bzw. antiparallel ($\mu_K < 0$) zum Magnetfeld. Für den Fall eines inhomogen verbreiterten Hyperfeinfeldes erzeugen N Kerne mit Hyperfeinfeldern in einem Intervall $\bar{B}_{HF} \pm \Delta B_{HF}$ um den Mittelwert $\bar{B}_{HF}$ eine Kernmagnetisierung (in A/m)

$$M_K(\bar{B}_{HF} \pm \Delta B_{HF}) = \frac{1}{V} \gamma^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{3kT} N(\bar{B}_{HF} \pm \Delta B_{HF}) \cdot \bar{B}_{HF} \quad (3.11)$$

mit V als Probenvolumen. Bei zusätzlicher elektrischer Wechselwirkung wird das Spektrum weiter verbreitert und die Magnetisierung pro Frequenzintervall nimmt je nach Größe der Aufspaltungsfrequenz ν_Q ab.

3.3 Die Spin-Echo Methode

3.3.1 Beschreibung der Methode

Diese Methode ist - wie oben erwähnt - von größter Bedeutung bei der Bestimmung zahlreicher Meßgrößen und wird sowohl klassisch als auch quantenmechanisch in zahlreichen Arbeiten behandelt /z.B. Hahn 1950, Abragam 1961, Farrar und Pecker 1971, Fowler et al. 1985/. Weitere Betrachtungen sind in mehreren Arbeiten aus diesem Institut zu finden /Welz 1983, Erdmann 1983, Lerchner 1988/. Trotz großer Anstrengungen auf theoretischem und experimentellem Gebiet ist die Signalformation in magnetisch ungesättigten Proben nicht befriedigend geklärt, weil hier mehrere Effekte berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grund wird die Methode in dieser Arbeit nur qualitativ beschrieben.

Eine Hyperfeinfeldverteilung kann bei starker inhomogener Verbreiterung nur mit der Spin-Echo-Methode gemessen werden, indem man das Spektrum selektiv abtastet. Gewöhnlich dient eine Spule gleichzeitig zur Anregung und zum Nachweis der Kernmagnetisierung. Im klassischen Bild wird die Kernmagnetisierung durch ein impulsförmig angelegtes hochfrequentes Magnetfeld (Frequenz $\nu_0 = \omega_0/2\pi$, Impulslänge τ_{p1} und Amplitude B_1) z. Zt. $t = 0$ aus der Gleichgewichtslage um einen Winkel $\varphi_2 = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau_{p1}$ ausgelenkt und durch einen zweiten Impuls (Länge τ_{p2}) z. Zt. $t = \tau$ um einen Winkel $\varphi_2 = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau_{p2}$ gedreht, so daß sie um eine Achse senkrecht zur Spulenachse präzediert und dabei z. Zt. $t = 2\tau$ in der Spule die maximale Spannung induziert. Dieses Signal wird als Spin-Echo bezeichnet.

Die Anregung des Spinsystems erfolgt im Fall starker inhomogener Verbreiterung selektiv, weil die Anregungsfunktion $A(\nu)$ eine endliche Breite zeigt, die man durch Fouriertransformation des Impulses im Zeitbereich erhält. Bei rechteckförmigen, um $t = 0$ symmetrischen Impulsen gilt:

$$A(\nu) = A(\nu_0) \cdot \frac{\sin(\pi(\nu - \nu_0)\tau_p)}{\pi(\nu - \nu_0)\tau_p} \quad (3.12)$$

Für eine paramagnetische Probe in einem externen Magnetfeld geringer Inhomogenität und mit verschwindender Quadrupolaufspaltung (d. h. Signalbandbreite « Anregungsbandbreite) ist die Echoamplitude jeweils proportional zur Kernmagnetisierung M_K (Gl. 3.11), zur Frequenz ν_0 und zur Anzahl der Spulenwindungen (Induktionsgesetz), wenn mit den beiden Impulsen Drehwinkel von $\varphi = 90^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$ eingestellt werden. Es treten aber Abweichungen auf, wenn i) magnetisch ungesättigte polykristalline Pulverproben vorliegen und ii) Quadrupolaufspaltungen Modulationen der Spin-Echo-Amplitude erzeugen.

3.3.2 Kernsignalverstärkung in magnetisch ungesättigten Proben:

Durch die kohärente Bewegung der magnetischen Momente im B_1 -Feld wird über die Hyperfeinkopplung am Kernort dem angelegten Feld ein Hochfrequenzfeld überlagert, das proportional zu B_{HF} ist und vielfach größer sein kann als das angelegte Feld. Umgekehrt koppelt die elektronische Magnetisierung kohärent an die präzedierende Kernmagnetisierung und induziert in der Spule eine Spannung, die sich der Kernsignalspannung überlagert:

$$B_{1,eff} = B_1 \cdot (1 + \eta) \quad \text{und} \quad U_{Sign.,eff} = U_{Sign.} \cdot (1 + \eta) \quad (3.13).$$

Die Verstärkung η hängt von der Auslenkung der magnetischen Momente aus ihrer Gleichgewichtslage ab /Portis und Gossard 1960/, die in Domänen vom Anisotropiefeld B_A bestimmt wird. Man erhält als Domänenverstärkungsfaktor

η_D /Portis und Gossard 1960/:

$$\eta_D = \frac{B_{HF}}{B_A} \quad (3.14).$$

Domänenwände werden unter dem Einfluß des B_1 -Feldes verschoben, sodaß die Auslenkung der elektronischen magnetischen Momente im allgemeinen viel größer ist als in den Domänen und zudem ortsabhängig wird. Die Wandbewegungen werden durch Entmagnetisierungsfelder auf den Oberflächen und Pinningzentren (Fehlstellen in den Kristalliten und zwischen den Körnern) gebremst. Für den ersten Fall ergibt sich bei kleiner Auslenkung der ortsabhängige Wandverstärkungsfaktor $\eta_W(\xi)$ /Velez Gonzales et al. 1976/:

$$\eta_W(\xi) = B_{HF} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right|_{\xi} \frac{\Delta \xi}{\Delta B_1} \quad (3.15)$$

mit den in den Gleichungen (2.5) und (2.6) angegebenen Ausdrücken für die Variation der Magnetisierung $\partial \alpha / \partial \xi$ an dem Ort ξ auf der Wandnormalen. $\Delta \xi$ beschreibt die Versetzung der Wand unter dem Einfluß der Komponente ΔB_1 des Hochfrequenzfeldes parallel zur leichten Richtung. Wenn man annimmt, daß die Wandbewegung durch Entmagnetisierungsfelder zum Stillstand kommt, erhält man mit dem von Le Dang Khoi /1965/ angegebenen Ausdruck für die Versetzung einer 180° -Wand $\Delta \xi / \Delta B_1 = d / 2 N_M S$ (d = Domänenbreite, N = Entmagnetisierungsfaktor) als ortsabhängige Verstärkungsfaktoren für die hier in Frage kommenden Wände:

$$90^\circ: \quad \eta_W(\xi) = \sqrt{2} \frac{\pi B_{HF}}{4 N_M S} \frac{d}{\sigma_W} \sqrt{\cos(2\phi)} \cos\beta \quad (3.16a)$$

$$180^\circ: \quad \eta_W(\xi) = \frac{\pi B_{HF}}{2 N_M S} \frac{d}{\sigma_W} \cos\theta \cos\beta \quad (3.16b)$$

mit d als Domänenbreite und β als Winkel zwischen dem angelegten B_1 -Feld (parallel zur Spulenachse) und der leichten Richtung der Magnetisierung.

In polykristallinen Pulverproben mit - bezüglich der Spulenachse - statistisch orientierten Domänen und Wänden ist der Drehwinkel nicht für alle Kerne in dem betrachteten Frequenzintervall gleich. Bei Justierung der Hochfrequenzfeldstärke nach größtmöglicher Signalamplitude erzeugt man daher nur für einen geringen Anteil von Kernen die optimale $90^\circ - \tau - 180^\circ$ Anregungssequenz, die weitaus meisten Kerne werden zu wenig bzw. zu stark gedreht.

3.3.3 Auswirkung der Quadrupolwechselwirkung

Die Verschiebung der Zeemanniveaus durch elektrische Wechselwirkung kann mit Spin-Echo Modulations- und Doppelresonanzmessungen bestimmt werden.

Als Spin-Echo Modulationen werden Oszillationen der Spin-Echo Amplitude

bei Änderung des Impulsabstandes τ aufgrund von Quadrupolwechselwirkungen bezeichnet. Die Oszillationen bestehen aus der Superposition harmonischer Schwingungen der Form $A_n \cdot \cos(2\pi \cdot n \cdot \nu_Q \cdot \tau + \delta_n)$ mit den Amplituden A_n und den Phasen δ_n . Für die beiden B Isotope nimmt n nach der Störungstheorie 1. Ordnung die Werte an /Abe et al. 1966/:

$$^{10}\text{B} : n = 1, 2, 3, 4, 5 \quad ; \quad ^{11}\text{B} : n = 1, 2 \quad (3.17).$$

Numerische Rechnungen von Sobral et al. /1987/ zeigen eine starke Abhängigkeit der Modulationsamplituden und Phasen von den Anregungsbedingungen, während die physikalisch wichtige Größe ν_Q unabhängig davon ist. Voraussetzung für das Auftreten sind die gleichzeitige Anregung von mindestens zwei Übergängen des Multipletts sowie eine nicht zu starke inhomogene Verbreiterung von ν_Q .

Die Daten aus Modulationsmessungen wurden mit der folgenden Funktion angepaßt:

$$EA(2 \cdot \tau) = F(2\tau, T_2) \cdot [A_0 + e^{-4\pi\Delta\nu_Q \tau} \cdot \sum_n A_n \cdot \cos(2\pi \cdot n \cdot \nu_Q \cdot \tau + \delta_n)] \quad (3.18)$$

Der erste Term in Verbindung mit der Amplitude A_0 beschreibt den gewöhnlichen Spin-Echo-Zerfall aufgrund von Relaxationsvorgängen (s. Kap. 3.4). Dem ist die Modulation aus den harmonischen Schwingungen überlagert, die mit einer eigenen Zeitkonstanten $(1/2\pi\Delta\nu_Q)$ abklingt. Die Modulation klingt hier exponentiell ab, was einer lorentzförmigen Verteilung der Quadrupolaufspaltungsfrequenzen entspricht mit einer Halbwertsbreite von $2 \cdot \Delta\nu_Q$. Die Fits nach dieser Funktion waren in den meisten Fällen befriedigend, die Annahme einer gaußförmigen Verteilung verbesserte die Anpassung nicht.

In dem Doppelresonanzexperiment /Pieper et al. 1986/ detektiert man die Kernmagnetisierung bei einer Frequenz ν_0 mit einer Spin-Echo Folge. Schaltet man vorher einen Impuls mit einer variablen Frequenz ν_p (Pumpfrequenz) ein, so ändert sich die Kernmagnetisierung bei der Frequenz ν_0 , wenn die Differenzfrequenz $|\nu_0 - \nu_p|$ gleich ν_Q ist, weil sich durch den Pumpimpuls die Besetzungszahlen des benachbarten Niveaus verringern. Wegen der großen Differenz in der Besetzung beobachtet man daher ein Anwachsen der Echoamplitude. Da man hierbei ν_p im weiten Bereich variieren kann und auch keine Dämpfung der Modulation auftreten kann, ist dieses Verfahren universeller. Als direkte Meßmethode von ν_Q dient sie gleichzeitig zur Überprüfung der Modulationsmessungen.

3.4

Longitudinale und transversale Relaxation

Zusätzlich zu den in Abschnitt 3.2 beschriebenen statischen treten noch dynamische Hyperfeinwechselwirkungen auf, deren Magnituden um Größenordnungen niedriger sind. Diese Prozesse bewirken die Relaxation des Kernspinsystems nach Anregung durch die eingestrahlte Hochfrequenz.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Magnetisierung in einem Koordinatensystem mit der z-Achse senkrecht zur Spulenachse durch die zeitlichen Mittelwerte $\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$ und $\langle M_z \rangle = M_K$ charakterisiert. Nach einer Anregung streben die transversalen Kernmagnetisierungen $\langle M_x(t) \rangle$ und $\langle M_y(t) \rangle$ gegen ihren Gleichgewichtswert Null mit einer Zeitkonstanten T_2 . Die longitudinale Magnetisierung $\langle M_z(t) \rangle$ strebt unter Abgabe von Energie an die Freiheitsgrade des Gesamtsystems - dem Gitter - gegen den Wert M_K mit einer Zeitkonstanten T_1 (Spin-Gitter Relaxation) /Abragam 1961/.

Im klassischen Bild werden Relaxationsprozesse durch die Wechselwirkung des kernmagnetischen Momentes mit fluktuierenden magnetischen Feldern hervorgerufen. Frequenzkomponenten bei den Übergangsfrequenzen ν_0 lösen T_1 -Prozesse aus, die natürlich auch die transversale Magnetisierung zerstören. Dagegen wird bei niedrigen Frequenzen nur die transversale Komponente zerstört.

Bei den in dieser Arbeit aufgenommenen Meßdaten scheinen im wesentlichen Bewegungen der Domänenwände die fluktuierenden Felder hervorzurufen. Daher werden an dieser Stelle die verschiedenen T_1 - und T_2 -Mechanismen auch nicht genauer beschrieben, sondern im Kap. 5.7 anhand der Meßdaten diskutiert.

Die Bestimmung der transversalen Relaxation erfolgt mit der Spin-Echo Methode, indem einfach die Abhängigkeit der Echoamplitude vom Impulsabstand τ detektiert wird. Es wurden zwei Funktionen zum Anpassen der Daten verwandt, die allerdings die oben erwähnten Spin-Echo Modulationen nicht beinhalten. Für Fe-haltige Verbindungen kann man die Funktion

$$EA(2\tau) = A_1 \cdot e^{-2\tau/T_2^S} + A_2 \cdot e^{-2\tau/T_2^1} \quad (3.19)$$

verwenden, die eine Überlagerung von schnell und langsam relaxierenden Kernsignalbeiträgen mit der Zeitkonstanten T_2^S bzw T_2^1 mit den Amplituden A_1 und A_2 beschreibt.

Im Falle von Co-Verbindungen zeigt der Spin-Echo Abfall kein rein exponentielles Verhalten mehr. Hier wurde eine Funktion verwendet, die im Frequenzbereich aus dem Produkt einer Lorentz- und einer Gaußfunktion besteht /Tjon 1964/ und im Zeitbereich entsprechend aus der Faltung einer Exponential- mit einer Gaußfunktion (Abklingkonstanten δ_E bzw. δ_G) besteht /Welz 1983, Erdmann 1983/

$$EA(2\tau) = \frac{A}{f(\delta_G/\delta_E)} \left[e^{-2\tau/\delta_E} \cdot f(\delta_G/\delta_E - 2\tau/\delta_G) + e^{2\tau/\delta_E} \cdot f(\delta_G/\delta_E + 2\tau/\delta_G) \right]$$

mit

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2/2} dy \quad (3.20)$$

Bei T_1 -Messungen wird zunächst die Magnetisierung in z-Richtung mit einer Serie von Impulsen verkleinert und nach einer Erholungszeit τ_{Erh} die z-Komponente mit einer Spin-Echo Folge bestimmt. Hier konnten alle Messungen mit einer Gl. 3.19 ähnlichen Funktion gefittet werden

$$EA(\tau_{\text{Erh}}) = A_\infty - A_2 \cdot e^{-\tau/T_1^S} - A_3 \cdot e^{-\tau/T_1^L} \quad (3.21)$$

wobei T_1^S und T_1^L die Zeitkonstanten für die schnell bzw. langsam relaxierenden Magnetisierungskomponenten sind. A_∞ entspricht der Echoamplitude im thermischen Gleichgewicht.

In diesem Kapitel werden zunächst die elektronischen Komponenten und die Funktionsweise des KMR / KQR Impulsspektrometers in kurzer Form dargestellt. Es folgt die Beschreibung der Meßtechnik zur Bestimmung von Hyperfeinfeldverteilungen, Quadrupolaufspaltungen und Relaxationszeiten. Am Ende wird noch auf die Weiterverarbeitung der Meßdaten eingegangen. Eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers findet man bei Lerchner /1988/. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch Komponenten hinzugefügt bzw. modifiziert, um Messungen erst zu ermöglichen oder um die Meßzeiten zu verkürzen. Einige von Lerchner /1988/ angegebenen Daten wurden während der Messungen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

4.1

Aufbau des Impulsspektrometers

Das Spektrometer ist eine modifizierte Bruker-Maschine älterer Bauart mit der Bezeichnung B-Kr322s. Es besteht aus den Komponenten Frequenzdekade (Synthesizer), Impulsgenerator, Tasteinheit, Leistungsverstärker, Probenarm mit Probenkreis, π -Filter, Vorverstärker, Hauptverstärker, Signalgleichrichter, Niederfrequenzverstärker sowie mehreren Netzteilen. Das Gerät arbeitet in einem Frequenzbereich von etwa 8MHz bis 105MHz, wobei die Grenzen von der Induktivität der Probe abhängen. Für Messungen im externen Feld oder bei variablen Temperaturen stehen ein Magnet und ein Kryostat zur Verfügung. Die Signale werden von einem Transientenrecorder erfaßt und digitalisiert. Zur Steuerung einzelner Komponenten und zur Signalverarbeitung sind ein Prozeßrechner mit einem Bandgerät angeschlossen. Die manuelle Steuerung des Prozeßrechners wird über einen Kleinrechner betrieben, der auch die Datenausgabe auf seinen Bildschirm und auf die Peripheriegeräte Drucker, Diskettenlaufwerk und Plotter steuert. Als Übersicht gibt Abb. 4.1 die Komponenten wieder.

Im Impulsgenerator sind vier Kanäle (A,B,C,D) zur Erzeugung von Gleichspannungsimpulsen variabler Länge τ_p ($\tau_{p,min} = 0.5\mu s$) und Abstände τ ($\tau_{p,min} = 1\mu s$) vorhanden, die entweder über vier verschiedene Ausgänge oder nur über einen Ausgang zu der Tasteinheit geleitet werden. Einfache Impulsprogramme sind manuell einstellbar, komplizierte Impulsprogramme wie Sättigungsfolgen steuert der Generator. Der Zeitpunkt des Beginns einer Pulsfolge und die Impulsabstände werden von der im Gerät erzeugten (1MHz) oder extern eingespeisten (maximal 3MHz) Taktfrequenz abgeleitet. Die oben angegebenen Impulsabstände sind für die (normale) Taktfrequenz von 1MHz angegeben.

KMR / KQR

Impulsspektrometer

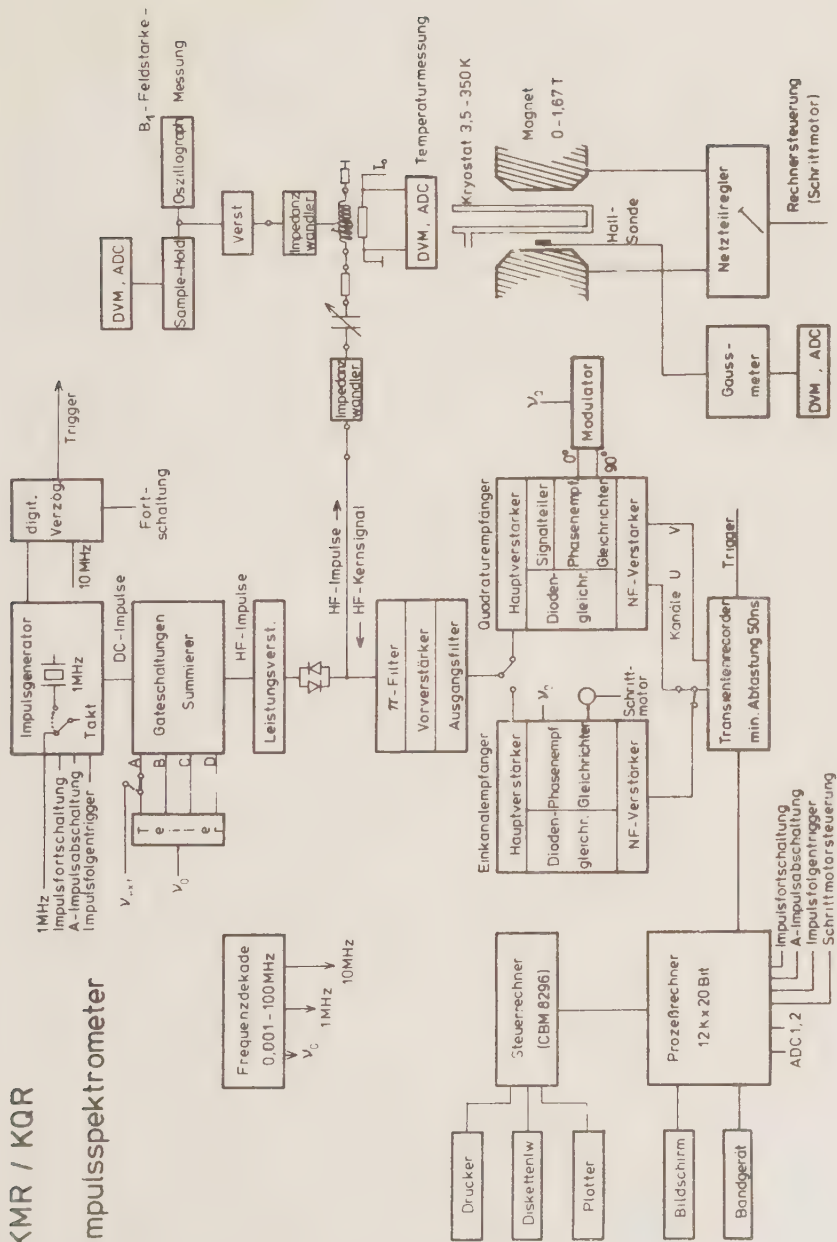


Abb. 4.1: Übersicht über das KMR / KQR-Impulsspektrometer.

In der Tasteinheit ist für jeden Impulskanal eine Gateschaltung zur Erzeugung der Hochfrequenzimpulse vorhanden. Ein Gleichspannungsimpuls am Steuereingang öffnet die Schaltung für die von der Frequenzdekade abgeleitete hochfrequente Eingangsspannung. Zur Durchführung eines Doppelresonanzexperimentes kann die Schaltung für den Kanal A von einer externen Frequenzdekade gespeist werden. Die Phasenbeziehung zwischen Impulsen verschiedener Kanäle wird - wenn jeder Kanal den eigenen Ausgang am Generator belegt - mit Phasenschiebern variiert, bei Belegung nur eines Ausgangs werden alle Phasen mit dem Phasenschieber der angeschlossenen Gateeinheit bestimmt. Die Sperrdämpfung der Eingangsspannung muß möglichst hoch sein, da das Ausgangssignal im Leistungsverstärker verstärkt wird und die Kernsignaldetektion erschwert. Die ursprünglich eingebauten Gates wiesen eine Sperrdämpfung von etwa 80dB bei 100MHz auf, was besonders bei Betrieb des Breitbandleistungsverstärkers zu wenig ist. In einer Neukonstruktion mit zwei hintereinandergeschalteten Mischern (Typ SAM 1H, Hersteller Industrial Electronics) wurden Dämpfungen von über 90dB bei 100MHz erreicht. Bei tieferen Frequenzen erhöht sich die Dämpfung durch Verringerung des kapazitiven und induktiven Übersprechens zwischen den Leiterbahnen auf der Platine und den einzelnen Bauteilen

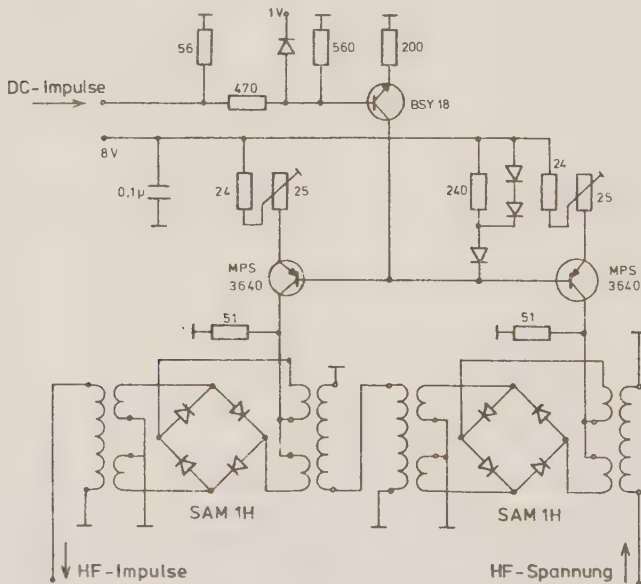


Abb. 4.2: Aufbau einer Gateschaltung mit zwei kommerziellen Mischern (SAM 1H, Hersteller Industrial Electronics).

Als Leistungsverstärker stehen drei abstimmbare Röhrengeräte der Klasse B mit Frequenzbereichen 4-16, 16-62 und 62-100MHz sowie ein breitbandiger Verstärker (Klasse A) von 0.5-400MHz (ENI Modell 400) zur Verfügung. Beim Betrieb dieses Gerätes unterstützen zwei antiparallele Dioden am Eingang und zwei antiparallele Diodenpaare in Serie am Ausgang die Sperrdämpfung der Gateschaltungen. Alle Dioden (1N4148) wurden nach minimaler Kapazität ausgesucht, da die Sperrdämpfung im wesentlichen dadurch bestimmt ist.

Die Ausgangsleistung eines Verstärkers bestimmt den Strom (d.h. die B_1 -Feldstärke) in der Probenspule. Bei den Röhrenverstärkern geschieht die Regelung über die Gitterspannung U_{G2} , die manuell von dem Spannungsabfall eines konstanten Stromes (1mA) über einem 10-Gang Potentiometer (400k Ω) bestimmt wird. Die Optimierung der B_1 -Feldstärke erfordert häufig mehrere U_{G2} -Einstellungen, sodaß eine Steuerung durch den Prozeßrechner gebaut wurde (Abb. 5.3). Der Konstantstrom wird von REED-Relais entweder auf das Potentiometer oder auf eine Kette von 12 einzelnen Widerständen geleitet, die mit Relais kurzgeschlossen werden können und so den Spannungsabfall regeln. Im Rechner wird zur Ansteuerung ein Bit des Hardwarekontrollwortes benutzt. Mit einem Befehl wird der Inhalt der Adresse mit der Information über die einzustellende Gitterspannung in Speicherbausteine (74HC373) gelesen, die den Wert am Ausgang festhalten. Drei hintereinandergeschaltete JK-Flipflops (SN74LS73) sorgen dafür, daß nach Aufruf des Befehls zwei Taktzyklen abgewartet werden, bis der Inhalt der Adresse am Eingang der Speicher ansteht und übernommen werden kann. Die Steuerung der Relaisspulen erfolgt über Transistoren, wobei die Schaltung so konstruiert wurde, daß bei einem Ausfall des Rechners (alle Bits gelöscht) die Widerstandskette kurzgeschlossen ist ($U_{G2} = 0$) und damit nur eine kleine Ausgangsleistung vorliegt. Die Spannungsauflosung der Schaltung ist mit 1:4096 (12 Bit) entsprechend $\approx 0.1V$ in jedem Fall ausreichend.

Bei Messungen mit dem Breitbandleistungsverstärker werden die Impulsamplituden über einstellbare Abschwächer (1dB Schritte) am Ein- und Ausgang geregelt.

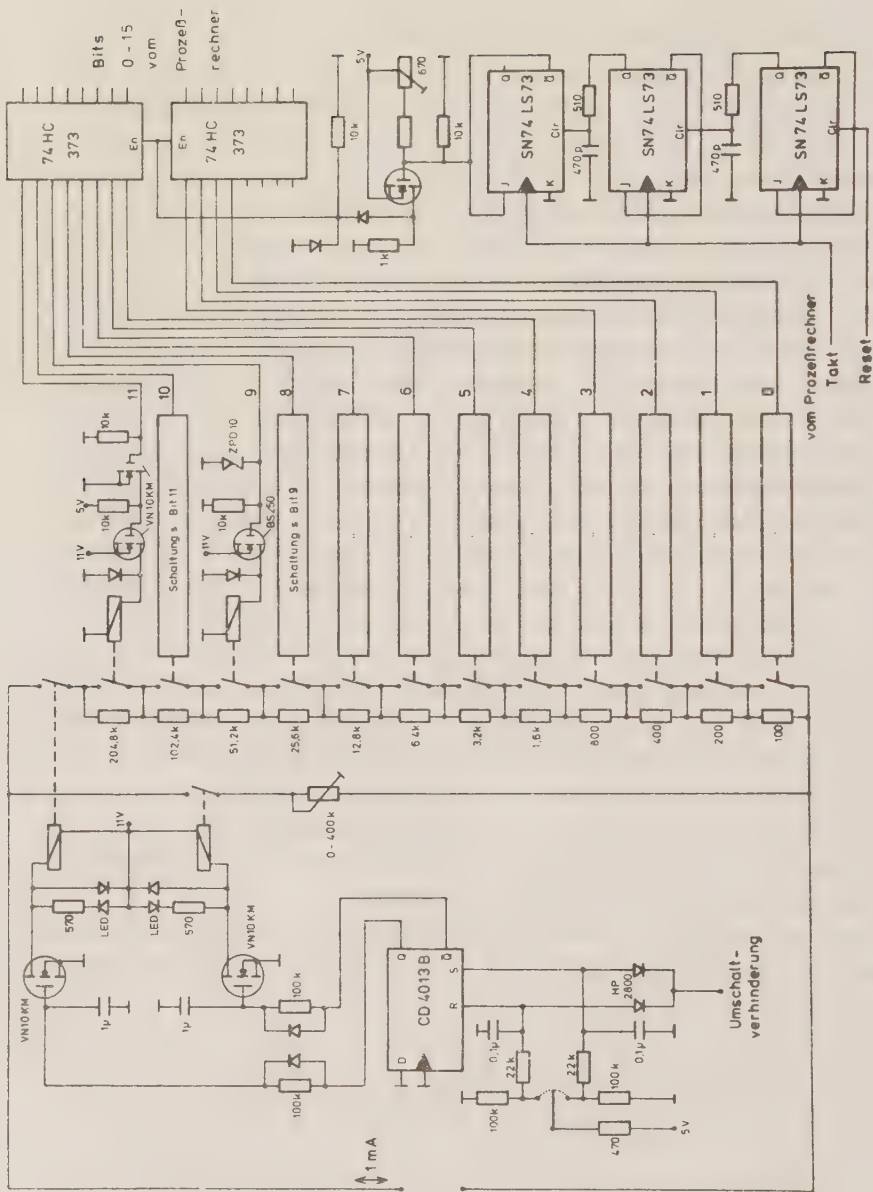


Abb. 4.3: Rechnersteuerung der Gitterspannung U_{G2} .

Am Ausgang der Leistungsverstärker treten bei den Messungen in dieser Arbeit Impulsamplituden von bis zu 200V auf, die in den Probenkreis (Kondensator, Dämpfungswiderstand, Spule mit Probe) geleitet werden und dort das Kernspinsystem anregen. Dem Vorverstärker ist daher zum Schutz ein abstimmbares π -Filter vorgeschaltet. Zur Impedanzanpassung von BNC-Kabel (Wellenwiderstand 50Ω) und dem abgestimmten Probenkreis (einige Ω) dient ein Transformator, der in drei Ausführungen den gesamten Frequenzbereich überstreicht. Ein zusätzlicher steckbarer Widerstand im Schwingkreis hilft, die Anpassung zu verbessern. Die Abstimmung des Reihenschwingkreises auf die Meßfrequenz erfolgt mit einem variablen Kondensator. Den Frequenzbereich von ≈ 5 -100MHz überstreichen fünf Spulen gleicher Abmessungen aber unterschiedlicher Windungszahlen mit einem Überlappungsbereich von mehreren MHz.

Das Kernsignal durchläuft zunächst das π -Filter, das wegen der kleinen Signalspannungen geöffnet ist, und wird zunächst vorverstärkt. Ein abstimmbares Ausgangsfilter unterdrückt das Breitbandrauschen des Vorverstärkers. Für die Messungen in dieser Arbeit wurden Filter mit einer 3dB Frequenz $\omega \geq 2$ MHz verwendet. Das Signal kann nun mit zwei Geräten weiterverarbeitet werden, die in ihrem prinzipiellen Aufbau ähnlich sind.

In dem Einkanalgerät wird das Signal nach weiterer Verstärkung entweder in einem Diodendetektor oder in einem phasenempfindlichen Detektor, der von einer aus der Frequenzdekade abgeleiteten Hochfrequenzspannung gespeist wird, gleichgerichtet, das Niederfrequenzsignal (die Einhüllende des Hochfrequenzkernsignals) noch einmal verstärkt und mit einem Transientenrecorder (NIC Model 204, minimale Abtastzeit 50ns, 4k.8bit Speicher, 2 Kanäle, Hersteller Nicolet) abgetastet. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist die Abhängigkeit der interessierenden Kernsignalamplitude bzw. -intensität von der Phase ϕ zwischen Hochfrequenzkernsignal und Gleichrichterspeisespannung, die sich in guter Näherung durch die Gleichung $EA(\phi) = EA_{\max} \cdot \cos\phi$ (EA = Echoamplitude) darstellen läßt. Um das maximale Signal zu erhalten, optimiert ein Rechnerprogramm die Phase der Speisespannung über einen Schrittmotor den Referenzphasenschieber /Erdmann 1983/.

Diese für die Auswertung unnützen Messungen kann man durch den Einsatz eines Quadraturempfängers nach dem Prinzip des Zweikanalverfahrens vermeiden, in dem nach Verstärkung eine Aufspaltung des Signals in zwei Kanäle gleicher Amplitude und Phase stattfindet. Diese werden dann in zwei phasenempfindlichen Detektoren mit zwei um 90^0 phasenverschobenen Speisespannungen gleichgerichtet und die beiden Niederfrequenzsignale wie im Einka-

nalverfahren weiter behandelt, der Transientenrecorder aber zur simultanen Abtastung der Kanäle im Zweikanalmodus betrieben.

Wegen des hohen technischen Aufwandes zur Erzeugung der beiden Speisespannungen (Modulator) und der beiden Verstärker wurden diese beiden Bauteile gekauft (Hersteller Bruker) und in das übrige System integriert. Das Signal vom Vorverstärker wird noch einmal in einem Breitbandverstärker verstärkt und in einem Spannungsteiler aus Metallfilmwiderständen und einem Kohleschichtpotentiometer aufgespalten, bevor es in den beiden Phasendetektoren mit den Speisespannungen gemischt wird. Phasenabweichungen der Speisespannungen können mit einer Steuerspannung über ein Potentiometer manuell verändert werden. Dazu wurde mit dem Vektorvoltmeter (Rhode & Schwarz ZPU) eine Tabelle aufgenommen. Insgesamt ist das Gerät bei Fixierung der Parameter auf die Tabellenwerte von 80MHz über den gesamten Frequenzbereich (8MHz-120MHz) zu betreiben, wenn man systematische Fehler von höchstens 5% in Kauf nimmt.

Die digitalisierten Spannungen in einem Zeitfenster (Abtastzeit · Speicherbereich) werden vom Transientenrecorder in den Rechner (NIC-80, 12k-20bit, Hersteller Nicolet) gelesen und zur Erhöhung des Signal-Rauschverhältnisses zu den schon vorhandenen Signalen addiert. Die Kommunikation mit dem Prozeßrechner erfolgte zunächst mit einem Fernschreiber (Teletype) und später durch einen Kleinrechner (CBM 8296, Hersteller Commodore Business Machines) samt Peripheriegeräten (Diskettenlaufwerk, Drucker und Plotter). Diese Konfiguration vereinfacht die Datenauswertung sehr stark, da nun große Datenmengen im ASCII-Format auf Disketten abgespeichert und mit einer höheren Programmiersprache ausgewertet werden können. Als weiterer Massenspeicher steht noch ein Bandgerät (Model 5000, Hersteller MFE Corporation) zur Verfügung.

Wichtig bei der Bestimmung sehr breiter Spektren ist die Kenntnis der Gesamtverstärkung des Spektrometers. Sie kann nach Lerchner /1988/ im wesentlichen aus einer am Eicheingang des Probenarms anliegenden Spannung und der am Transientenrecorder abgelesenen DC-Spannung berechnet werden. Weiterhin muß noch ein Abschwächungsfaktor berücksichtigt werden, der durch die Transformation der Spannung in einen Strom entsteht, der in den Probenkreis eingespeist wird und dort ein Kernsignal simuliert. Der formelmäßige Zusammenhang ist in Kap. 4.3 zu finden.

Zur Bestimmung der B_1 -Feldstärke ist in jeder Probenspule eine einzelne Windung als Induktionsspule integriert. Die induzierte Spannung wird nach starker Abschwächung am B_1 -Ausgang abgegriffen.

Für Messungen im externen Feld steht ein Magnetsystem (Hersteller Varian)

Am Ausgang der Leistungsverstärker treten bei den Messungen in dieser Arbeit Impulsamplituden von bis zu 200V auf, die in den Probenkreis (Kondensator, Dämpfungswiderstand, Spule mit Probe) geleitet werden und dort das Kernspinsystem anregen. Dem Vorverstärker ist daher zum Schutz ein abstimmbares π -Filter vorgeschaltet. Zur Impedanzanpassung von BNC-Kabel (Wellenwiderstand 50Ω) und dem abgestimmten Probenkreis (einige Ω) dient ein Transformator, der in drei Ausführungen den gesamten Frequenzbereich überstreicht. Ein zusätzlicher steckbarer Widerstand im Schwingkreis hilft, die Anpassung zu verbessern. Die Abstimmung des Reihenschwingkreises auf die Meßfrequenz erfolgt mit einem variablen Kondensator. Den Frequenzbereich von ≈ 5 -100MHz überstreichen fünf Spulen gleicher Abmessungen aber unterschiedlicher Windungszahlen mit einem Überlappungsbereich von mehreren MHz.

Das Kernsignal durchläuft zunächst das π -Filter, das wegen der kleinen Signalspannungen geöffnet ist, und wird zunächst vorverstärkt. Ein abstimmbares Ausgangsfilter unterdrückt das Breitbandrauschen des Vorverstärkers. Für die Messungen in dieser Arbeit wurden Filter mit einer 3dB Frequenz $\Delta\nu \geq 2$ MHz verwendet. Das Signal kann nun mit zwei Geräten weiterverarbeitet werden, die in ihrem prinzipiellen Aufbau ähnlich sind.

In dem Einkanalgerät wird das Signal nach weiterer Verstärkung entweder in einem Diodendetektor oder in einem phasenempfindlichen Detektor, der von einer aus der Frequenzdekade abgeleiteten Hochfrequenzspannung gespeist wird, gleichgerichtet, das Niederfrequenzsignal (die Einhüllende des Hochfrequenzkernsignals) noch einmal verstärkt und mit einem Transientenrecorder (NIC Model 204, minimale Abtastzeit 50ns, 4k-8bit Speicher, 2 Kanäle, Hersteller Nicolet) abgetastet. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist die Abhängigkeit der interessierenden Kernsignalamplitude bzw. -intensität von der Phase ϕ zwischen Hochfrequenzkernsignal und Gleichrichterspeisespannung, die sich in guter Näherung durch die Gleichung $EA(\phi) = EA_{\max} \cdot \cos\phi$ (EA = Echoamplitude) darstellen läßt. Um das maximale Signal zu erhalten, optimiert ein Rechnerprogramm die Phase der Speisespannung über einen Schrittmotor den Referenzphasenschieber /Erdmann 1983/.

Diese für die Auswertung unnützen Messungen kann man durch den Einsatz eines Quadraturempfängers nach dem Prinzip des Zweikanalverfahrens vermeiden, in dem nach Verstärkung eine Aufspaltung des Signals in zwei Kanäle gleicher Amplitude und Phase stattfindet. Diese werden dann in zwei phasenempfindlichen Detektoren mit zwei um 90° phasenverschobenen Speisespannungen gleichgerichtet und die beiden Niederfrequenzsignale wie im Einka-

nalverfahren weiter behandelt, der Transientenrecorder aber zur simultanen Abtastung der Kanäle im Zweikanalmodus betrieben.

Wegen des hohen technischen Aufwandes zur Erzeugung der beiden Speisespannungen (Modulator) und der beiden Verstärker wurden diese beiden Bauteile gekauft (Hersteller Bruker) und in das übrige System integriert. Das Signal vom Vorverstärker wird noch einmal in einem Breitbandverstärker verstärkt und in einem Spannungsteiler aus Metallfilmwiderständen und einem Kohleschichtpotentiometer aufgespalten, bevor es in den beiden Phasendetektoren mit den Speisespannungen gemischt wird. Phasenabweichungen der Speisespannungen können mit einer Steuerspannung über ein Potentiometer manuell verändert werden. Dazu wurde mit dem Vektorvoltmeter (Rhode & Schwarz ZPU) eine Tabelle aufgenommen. Insgesamt ist das Gerät bei Fixierung der Parameter auf die Tabellenwerte von 80MHz über den gesamten Frequenzbereich (8MHz-120MHz) zu betreiben, wenn man systematische Fehler von höchstens 5% in Kauf nimmt.

Die digitalisierten Spannungen in einem Zeitfenster (Abtastzeit · Speicherbereich) werden vom Transientenrecorder in den Rechner (NIC-80, 12k·20bit, Hersteller Nicolet) gelesen und zur Erhöhung des Signal-Rauschverhältnisses zu den schon vorhandenen Signalen addiert. Die Kommunikation mit dem Prozeßrechner erfolgte zunächst mit einem Fernschreiber (Teletype) und später durch einen Kleinrechner (CBM 8296, Hersteller Commodore Business Machines) samt Peripheriegeräten (Diskettenlaufwerk, Drucker und Plotter). Diese Konfiguration vereinfacht die Datenauswertung sehr stark, da nun große Datenmengen im ASCII-Format auf Disketten abgespeichert und mit einer höheren Programmiersprache ausgewertet werden können. Als weiterer Massenspeicher steht noch ein Bandgerät (Model 5000, Hersteller MFE Corporation) zur Verfügung.

Wichtig bei der Bestimmung sehr breiter Spektren ist die Kenntnis der Gesamtverstärkung des Spektrometers. Sie kann nach Lerchner /1988/ im wesentlichen aus einer am Eicheingang des Probenarms anliegenden Spannung und der am Transientenrecorder abgelesenen DC-Spannung berechnet werden. Weiterhin muß noch ein Abschwächungsfaktor berücksichtigt werden, der durch die Transformation der Spannung in einen Strom entsteht, der in den Probenkreis eingespeist wird und dort ein Kernsignal simuliert. Der formelmäßige Zusammenhang ist in Kap. 4.3 zu finden.

Zur Bestimmung der B_1 -Feldstärke ist in jeder Probenspule eine einzelne Windung als Induktionsspule integriert. Die induzierte Spannung wird nach starker Abschwächung am B_1 -Ausgang abgegriffen.

Für Messungen im externen Feld steht ein Magnetsystem (Hersteller Varian)

zur Verfügung, dessen Magnet durch Neukonstruktion der Polschuhe einen Luftspalt von 55mm aufweist und damit den zur Verfügung stehenden Kryostaten aufnimmt. Bei der Konstruktion der Polschuhe muß man einen Kompromiß zwischen Feldstärke und Homogenität eingehen /Zijlstra 1967/, d.h. Polschuhe mit kleinerer Fläche der dem Luftspalt zugewandten Seite erzeugen ein inhomogeneres, aber in der Symmetrieachse höheres Feld. Die Inhomogenität verringert sich bei mehreren Abstufungen. Die Polschuhe sind aus Weicheisen (ARMOO) gefertigt, das wegen seiner guten magnetischen Eigenschaften (hohe Permeabilität und Sättigungsmagnetisierung) besonders geeignet ist. Das Material wurde vor der Bearbeitung durch längeres Glühen von inneren Spannungen befreit und bei geringen Drehzahlen und Spandicken abgedreht. Zum Ende erfolgte noch eine Oberflächenpolitur zur Verringerung der Inhomogenität durch die Schneidspuren. Das maximale Magnetfeld erreicht $H_{\max} = 1330 \text{ kA/m}$ ($B_{\max} = 1.67 \text{ T}$) mit $\Delta H \approx 40 \text{ A/m}$ ($\Delta B \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ T}$) als Inhomogenität. Beide Werte wurden mit Protonenresonanz bestimmt. Die relative Homogenität von $|\Delta H/H_{\max}| \approx 3 \cdot 10^{-3}$ erhöht sich deutlich beim Einsatz von Shimmispulen, für KMR-Messungen an magnetischen Materialien im externen Feld reicht sie allerdings völlig aus.

Die Feldstärke wird entweder manuell mit einem Potentiometer eingestellt oder mit einem Schrittmotor vom Rechner gesteuert mit einer Auflösung bei kleinen Feldstärken von weniger als $5 \cdot 10^{-4} \text{ T}$.

Zur Bestimmung des Feldes im Luftspalt wurde ein Gaussmeter mit einer Hallsonde (620 Incremental Gaussmeter, Hersteller Bell) verwendet und die Spannung am Analogausgang über den AD-Wandler des Prozeßrechners eingelesen.

Zur Messung bei variablen Temperaturen (3.5-350K) bzw. für die Messungen im Feld wurde ein Verdampferkryostat (KONTI-Kryostat, Hersteller Cryovac) installiert. Die Temperaturvoreinstellung erfolgt mit dem Ventil am Regelblock zwischen He-Pumpe und Kryostat und dem Ventil des He-Hebers. Die Feineinstellung wird mit einer Heizung von einem Regelgerät gesteuert, das den Spannungsabfall an einem kalibrierten Kohlewiderstand (Hersteller Allan-Bradley) oder Platinwiderstand (PT100) mißt und mit einem eingestellten Sollwert vergleicht.

Die Probertemperatur wird mit einem Widerstand außerhalb der Spule in einer Vierpunktanordnung überwacht. Es wurden für Messungen in der He-Kanne eine Germaniumdiode wegen des hohen Temperaturkoeffizienten bzw. ein kalibrierter Kohlewiderstand bei Messungen im Kryostaten verwandt. Während bei Messungen in den Kannen Probertemperatur und angezeigte Temperatur

übereinstimmen, weicht bei Messungen im Kryostaten die angezeigte Temperatur wegen der Nähe des Widerstandes zur Kaltfläche, durch den Abstand von der Probe und die Trennung durch den Spulenkörper aus schlecht wärmeleitendem Teflon von der tatsächlichen Probentemperatur ab.

4.2 Präparation der NMR Proben

Für Präparation von NMR Proben wurden die Schmelzklumpen der Hersteller Buschew und Stadelmaier vorsichtig von Hand gemorsert, bis ein mittlerer Korndurchmesser von mehreren μm erreicht war. Unter dem Mikroskop sind unregelmäßig geformte Körner erkennbar, die sich in der Form nicht von den maschinell gemahlten Pulverproben von Sagawa unterscheiden.

Die ersten Messungen wurden mit Proben durchgeführt, die sich in einem Glasröhrchen in der Schutzflüssigkeit befanden. Nachteile dieser Präparation sind der geringe Füllfaktor in der Spule durch die Wandstärke des Probenröhrchens und der direkte Kontakt benachbarter Körner, wodurch Wirbelströme eine größere räumliche Ausdehnung ermöglicht wird und dadurch die Dämpfung des Probenkreises zunimmt.

Bei späteren Messungen wurde das Pulver mit Epoxydharz (UHU-Plus) sorgfältig vermischt und in einem Teflonröhrchen bei einer Temperatur von etwa 80°C ausgehärtet. Die nach Beseitigung des Teflons erhaltenen zylinderförmigen Proben passen genau in die Spulen, womit ein optimaler Füllfaktor gewährleistet ist und sich auch die Wirbelströme durch das isolierende Harz auf die einzelnen Körner beschränken. Ein weiterer Vorteil ist der gute Schutz gegen Korrosion durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

Das Ausrichten der Proben wurde in dem Magneten des Labors vorgenommen. Um das maximale Magnetfeld für die Ausrichtung zu erhöhen, wurden der Luftspalt durch zwei Weicheisenzylinder mit kleinerer Fläche (12cm^2) als die Polschuhe (177cm^2) auf 8mm verkleinert. Die Erhöhung des maximalen Feldes auf 3.8T wird durch die Bündelung des magnetischen Flusses in der verkleinerten Fläche und die Verringerung des magnetischen Widerstandes durch die Verkleinerung des Luftspaltes hervorgerufen. Nach Einschalten des Magnetfeldes richten sich die Körner aus und werden mit Epoxydharz fixiert. Eine Erwärmung des Probenmaterials (hier etwa 70°C) dient einerseits zur schnelleren Aushärtung und andererseits zur leichteren Drehung der Teilchen durch die niedrigere Viskosität des Harzes bei höheren Temperaturen.

4.3 Bestimmung von Hyperfeinfeldverteilungen, Quadrupolaufspaltungen und Relaxationszeiten

4.3.1 Hyperfeinfeldverteilungen

Die Messungen in dieser Arbeit wurden bei 4.2K in einer He-Kanne durchgeführt. Spektren mit Breiten $\Delta\nu > 100\text{kHz}$ können mit dem zur Verfügung stehenden System nur durch selektives Abtasten mit der Spin-Echo Methode bestimmt werden. Ziel einer Messung bei einer Frequenz ist die Maximierung und Bestimmung der Echoamplitude bzw. -intensität als näherungsweise relatives Maß für die Anzahl der Kerne in einem bestimmten Frequenzbereich. In die Echoamplitude gehen folgende wählbare Parameter ein:

elektrotechnische Parameter:

Anzahl der Windungen der Spule, Dämpfungswiderstand und Impedanztransformator im Probenkreis, π -Filter, Ausgangsfilter des Vorverstärkers, Bandbreitenfilter;

physikalische Parameter:

Impulslängen und -abstände der Spin-Echo Anregungssequenz $\tau_{p1} - \tau - \tau_{p2}$, Phasenbeziehung zwischen den Impulsen, Wiederholungsrate der Anregungssequenz, Amplitude der B_1 -Feldstärke;

Signalverarbeitungsparameter:

Anzahl der Additionen, Offsetkorrektur, Fensterbreite des digitalen Filters, Bestimmung der Echoamplitude bzw. -intensität.

Die Spektren wurden - wenn möglich - mit einer Spule bestimmt, weil ein Spulenwechsel frequenzüberlappende Messungen und Anpassung der beiden Verteilungsäste durch Korrekturfaktoren erfordert und dadurch ein systematischer Fehler erzeugt werden kann. Die anderen oben aufgeführten Komponenten können während der Messung ausgetauscht werden, da sie in der Eichmessung erfaßt werden. Als Transformator wurde bei Spektren oberhalb 25MHz der verlustarme Transformator ohne Ferritkern eingesetzt und sonst der Transformator mit der geringeren Dämpfung.

Besonders sorgfältig wurde der Dämpfungswiderstand R_D ausgesucht, weil dieser die reflektierte Kernsignalspannung an der Schnittstelle Transformator / BNC Kabel beeinflusst. Indirekt wirkt sich der Dämpfungswiderstand durch die Abweichung der Impedanz am Signalausgang von 50Ω aus und kann daher mit einer Impedanzmessung am Vektorvoltmeter optimiert werden. Die Impedanz des Probenkreises ändert sich über den Frequenzbereich eines Spektrums bzw. bei Temperaturwechsel und der Dämpfungswiderstand kann daher nur als bester Kompromiß gewählt werden.

Die Messungen wurden - bis auf wenige Ausnahmen - im kohärenten Betrieb des Spektrometers durchgeführt. Die Zeitskala für die Anregung und Abtastung wird dabei von dem Mutterquarz der Frequenzdekade abgeleitet, sodaß die Hochfrequenzimpulse, die hochfrequenten Kernsignale und die Triggerzeit des Transientenrecorders eine feste Phasenbeziehung zueinander haben. Zwischen kohärentem und inkohärentem Betrieb (Taktfrequenz des Impulsgenerators vom eigenen Quarz) wurde bezüglich der Signalamplitude bzw. -intensität kein Unterschied festgestellt. Letzterer Betriebszustand bietet sich allerdings an, wenn in das Meßsystem hochfrequente Einstreuungen hoher Frequenzstabilität gelangen, weil durch die schlechtere Frequenzstabilität des Quarzes im Impulsgenerator solche Signale während der Additionen verschmiert werden und nur das S/N-Verhältnis erniedrigen.

Die günstigste Anregungssequenz wurde zu Beginn der Messungen für die Kerne ^{10}B , ^{11}B und ^{57}Fe nach dem Kriterium der größten Echoamplitude untersucht und als Länge des ersten und zweiten Impulses $0.5\mu\text{s}$ und $0.65\mu\text{s}$ auch für die Messungen an ^{59}Co und ^{89}Y beibehalten.

Zur Bestimmung der Spektren wurde der Frequenzbereich zunächst grob abgetastet, um eine Vorstellung über die Form der Verteilung zu erhalten. Danach folgten Relaxationsmessungen bei charakteristischen Frequenzen. Nach Auswertung dieser Messungen wurden dann eine oder mehrere Impulsabstände festgelegt, die dann bei der Bestimmung des Spektrums eingehalten wurden.

Die Optimierung der B_1 -Feldstärke erfolgte für jeden Impulsabstand unter Beobachtung der Signalamplitude entweder manuell oder automatisch durch den Rechner über die Regelung der Gitterspannung U_{G2} . Bei Messungen mit dem ENI-Breitbandverstärker wurden sowohl das Eingangs- als auch das Ausgangssignal (manuell) abgeschwächt. Zur Bestimmung der B_1 -Feldstärke in der Spule wurde am B_1 -Ausgang des Probenarms ein Oszillograph (nominale Grenzfrequenz 100MHz, Hersteller Philips) oder der Sample-Hold-Detektor verwendet. Die Ausgangsspannung der Sample-Hold-Schaltung als Maß für die in der B_1 -Meßspule induzierte Scheitelspannung wurde entweder vom Digitalvoltmeter abgelesen oder über den Analog-Digital-Wandler des Prozeßrechners eingelesen und weiterverarbeitet. Bei Messungen im tiefen Frequenzbereich ($< 20\text{MHz}$) spricht die Schaltung in der ursprünglichen Konfiguration nicht an, hier schaffte ein vorgeschalteter Verstärker (AM-147, Spannungsverstärkung 17dB, nominaler Frequenzbereich 5-500MHz, Hersteller ANZAC) die minimalen Eingangssignalpegel ($250\text{mV}_{\text{eff}}$) zu überschreiten. Der Scheitelwert der B_1 -Feldstärke berechnet sich nach /Lerchner 1988/:

$$B_1/\text{mT} = \frac{A}{\nu/\text{MHz}} \left[\sqrt{(U_A/\text{V})^2 - 0.0112}^2 - 0.0557 \right] \quad (4.1).$$

mit $A \approx 11.5$ als Mittelwert für die verschiedenen Spulen.

Die sehr direkte Methode der Oszillographenmessung hat den Vorteil, daß die komplizierte Übertragungsfunktion, die im wesentlichen durch den Dioden-Gleichrichter hervorgerufen wird, nicht auftritt. Stattdessen muß nur der 1:100 Abschwächer berücksichtigt werden, der zur Verringerung von Rückwirkungen auf die B_1 -Feldstärke zwischen Meßspule und BNC-Kabel geschaltet ist. Mit einem mittleren Meßspulendurchmesser von 1.98mm erhält man mit dem Induktionsgesetz

$$B_1/mT = 1290 \cdot \frac{\dot{U}_{Ind}/V}{\nu/MHz} \quad (4.2)$$

Der Anschluß eines Oszillographen bietet noch den Vorteil der direkten Beobachtbarkeit der Impulsform im Probenkreis. Speziell bei Messungen mit dem Röhrenleistungsverstärker für den oberen Frequenzbereich (62-100MHz) wurde mit diesem Verfahren die Abstimmung durchgeführt.

Die im Prozeßrechner aufaddierten Kernsignale müssen zunächst von einem Offset befreit werden. Wenn im abgetasteten Bereich neben dem Signal nur Rauschen auftritt, kann ein Algorithmus verwendet werden, der alle Amplituden unterhalb einer (zunächst hohen Schranke) aufsummiert, den Mittelwert als obere Schranke einsetzt und die Iteration solange fortsetzt, bis sich die Schranken nicht mehr unterscheiden. Danach wird von allen Amplituden im Speicher dieser Wert subtrahiert. Dieses Verfahren kann nicht mehr angewandt werden, wenn dem Spin-Echo Oszillationen hoher Amplitude überlagert sind, wie sie durch die Übersteuerung des Empfangssystems und durch Bewegungen des Probenmaterials in der Spule durch die Impulse entstehen. Diese Störspannungen sind bei tiefen Frequenzen ($< 20MHz$) und hohen Impulsamplituden teilweise noch nach $100\mu s$ feststellbar. Während der Messungen wurden mehrere Verfahren angewandt, die teilweise oder vollständige Unterdrückung erzeugten.

Bei der Additions-Subtraktionsmethode besteht eine Messung aus der Addition eines Spin-Echos zu dem im Rechnerspeicher befindlichen Signal. Danach wird der A-Impuls abgeschaltet und das Signal, das kein Spin-Echo enthält, subtrahiert. Nachteile dieses Verfahres sind die Verschlechterung des Signal-Rauschverhältnis und die Wartezeit von etwa $3 \cdot T_1$ bis nach der Spin-Echo Folge der Einzelimpuls gegeben werden kann. Grundsätzlich entspricht diese Sequenz einer Folge $\tau_{p1} - \tau_{12} - \tau_{p2} - \tau_{23} - \tau_{p3}$, die ein induziertes Spin-Echo nach dem dritten Impuls zu einer Zeit τ_{12} erzeugt /Hahn 1950/, dessen Amplitude kleiner mit größerem Impulsabstand τ_{23} wird. Das Echo wurde in den untersuchten Legierungen noch nach zwei T_1 -Zeiten nachgewiesen. Durch zu kurze Erholungszeiten des Spinsystems wird die

wahre Echoamplitude bei diesem Verfahren natürlich verringert.

In einer etwas abgeänderten Form dieses Verfahrens wird zunächst das Kernsignal in entsprechender Anzahl aufaddiert, dann der A-Impuls abgeschaltet und bei drastisch erhöhter Wiederholungsrate die gleiche Anzahl Subtraktionen ausgeführt. Wegen der fehlenden Spin-Echo Folge bildet sich hierbei kein induziertes Echo.

Die beiden Verfahren können nur erfolgreich sein, wenn die Oszillationen unabhängig von dem A-Impuls sind, weil sonst die Störsignale nicht destruktiv interferieren. Diese Einschränkung sowie der Verlust an Signal-Rauschverhältnis durch die Addition von reinem Rauschen wird bei dem letzten hier angewandten Verfahren umgangen. Dabei summiert man zunächst die Signale auf und erzeugt dann durch Drehen der B-Impulsphase um 90^0 um 180^0 phasenverschobene Spin-Echos, die von den schon vorhandenen subtrahiert werden. Unter der Voraussetzung, daß die störenden Oszillationen unabhängig von der Impulsphase sind, erzielt man mit diesem Verfahren sehr gute Ergebnisse. Für quantitative Messungen wurde die Drehung der Phase mit dem Vektorvoltmeter überprüft.

Die Reduktion des breiten Signalfrequenzbereichs aufgrund der kurzen Impulse auf einen Bereich $\nu_0 \pm \Delta\nu$ erfolgt mit einem programmierten digitalen Filter, das zunächst eine Fourieranalyse durchführt, die Komponenten außerhalb des Fensters $\Delta\nu$ löscht und dann die Fouriersynthese durchführt. Die Filtergrenzen wurden in den Messungen auf $\pm 100\text{kHz}$ eingestellt, und nur bei der Messung des ^{10}B -Signals in der mit ^{10}B angereicherten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe auf $\pm 30\text{kHz}$ gesetzt. Um von der Amplitude des Signals EA_{Mess} auf die relative Anzahl der Kerne in dem Frequenzbereich $\nu_0 \pm \Delta\nu$ schließen zu können, benutzt man die Beziehungen:

$$\text{EA}_{\text{kor}} = \text{EA}_{\text{Mess}} / V_{\text{Sp}}(\nu_0) \quad (4.3)$$

$$\text{EA}_{\text{kor}} = n \cdot \nu_0 \cdot M_K [2\tau, N(\nu_0 \pm \Delta\nu)] \cdot \eta(\nu_0) \quad (4.4)$$

wobei V_{Sp} und ν_0 die Spektrometerverstärkung bzw. -frequenz und n die Anzahl der Windungen der Spule bedeuten. V_{Sp} berechnet sich aus dem Quotienten von der am Transientenrecorder abgelesenen DC-Spannung und der Eichspannung, multipliziert mit dem Korrekturfaktor $k(\nu_0)$ /Lerchner 1988/. Dividiert man die Echoamplituden $|\text{EA}_{\text{kor}}|$ durch die dritte Potenz von ν_0 , so erhält man - falls der Verstärkungsfaktor vernachlässigbar von der Frequenz abhängt - ein Maß für die Anzahl der Kerne:

$$|\text{EA}_{\text{kor}}(\nu_0)| / \nu_0^3 \sim N(\nu_0 \pm \Delta\nu) \quad (4.5)$$

Der Amplitudenfehler ist in diesem komplizierten System nur schwer anzugeben, weil hier sowohl statistische als auch systematische Fehler betrachtet werden müssen. Zu ersteren gehören die Streuung der Echoamplituden aufgrund des Rauschens sowie Ablese- und Digitalisierungsfehler. Aus Mehrfachmessungen ergaben sich Streuungen (Standardabweichungen) von höchstens 5%, wenn ein S/N Verhältnis von mindestens 10:1 erreicht wurde. Als systematischer Fehler tritt im wesentlichen der Faktor $k(\nu_0)$ auf, d.h. eine frequenzabhängige Unsicherheit der Spektrometerverstärkung. Im Gegensatz zu den statistischen Fehlern bewirkt dies eine Verfälschung der korrigierten Echoamplituden über größere Frequenzbereiche. Gegenüber den anderen Effekten durch Relaxation, Modulationen und Kernsignalverstärkung sind diese Variationen vernachlässigbar.

4.3.2 Quadrupolaufspaltungen

Die Quadrupolaufspaltung wurde gewöhnlich mit der Spin-Echo Methode bestimmt mit gleichen Anregungssequenzen wie zur Bestimmung der B_{HF} -Verteilung.

Beim Doppelresonanzexperiment wird einer Spin-Echo Folge ein Impuls mit einer variablen Frequenz vorgeschaltet, die von einem Frequenzgenerator (HP 7450A) erzeugt und mit einem Frequenzzähler (FZ1000M, Vertrieb durch OK-Elektronik) gemessen wurde. Um vernachlässigbare Frequenzüberlappung zwischen dem Pumpimpuls und der Echofolge zu erhalten, wurden je nach Größe der Aufspaltung Impulse von mehreren μs Länge angelegt. Dieses Verfahren dient auch gleichzeitig der Überprüfung der aus Modulationsmessungen gewonnenen Daten, weil man mit den Abtastzeiten von höchstens $0.33\mu s$ nur Frequenzen unterhalb 1.5MHz (Nyquist-Frequenz) detektieren kann.

4.3.3 Relaxationsmessungen

Zur Messung der Spin-Gitter Relaxation wurden Sättigungsfolgen von 20 bis 50 Impulsen der Länge $0.5\mu s$ in einem Abstand etwa der T_2 -Zeit angelegt und mit einer $0.5 - 30 - 0.65\mu s$ -Folge die Spin-Echo Amplitude in Abhängigkeit von der Erholungszeit bestimmt. Bei Messungen der transversalen Relaxation wurde mit Folgen $0.5\mu s - \tau - 0.65\mu s$ die Amplitudenabhängigkeit von τ gemessen. Als Anregungsfeldstärken wurden Werte eingestellt, die nach den Hyperfeinfeldverteilungsmessungen die größten Echoamplituden ergaben.

Zur Beseitigung des hochfrequenten Rauschens erfolgte die Filterung der Spin-Echos auf $\pm 500kHz$. Alle Messungen wurden vollständig vom Rechner gesteuert.

4.4

Messungen im externen Magnetfeld

Diese Messungen wurden bei 10K und bei Raumtemperatur an den Proben $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und Fe_2B vorgenommen. Der kleine Kernsignalverstärkungsfaktor η im magnetisch gesättigten Zustand $\eta = B_{\text{HF}} / (B_A + B_{\text{ext}})$ erfordert eine deutliche Verlängerung der Pulse in der Anregungssequenz auf $\tau_{\text{P1}} = 6\mu\text{s}$ und $\tau_{\text{P2}} = 8\mu\text{s}$.

Zur Bestimmung des B_{HF} -Vorzeichens lassen sich zwei Verfahren anwenden: einmal hält man B_{ext} konstant und tastet das Spektrum selektiv ab, oder man stimmt den Kreis auf eine Frequenz ab und fährt das Spektrum mit dem Feld über diese Frequenz hinweg. Zwischen beiden Methoden ergaben sich keine Unterschiede, die zweite ist allerdings weitaus bequemer, da man für einen Meßpunkt nur einmal den Probenkreis abstimmt und der Rechner die Feldstärke steuert.

Die Magnitude des Feldes wurde - wie in 4.2 beschrieben - mit einer Hallsonde bestimmt und vom Rechner aufgezeichnet. Zur Überprüfung wurde in einigen Fällen noch die Resonanzfrequenz der ^{19}F -Kerne des Spulenkörpers gesucht, deren Wert die Feldstärke in unmittelbarer Nähe zur Probe angibt. Zwischen beiden Werten ergaben sich nur vernachlässigbare Unterschiede.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem kalibrierten Kohlewiderstand, wobei allerdings die Probentemperatur etwas höher als die abgelesene Temperatur anzunehmen ist, weil der Meßwiderstand nahe der Kaltfläche positioniert ist. Aus Messungen der Echoamplitude im Nullfeld bei mehreren Temperaturen unterhalb 25K stellten sich bei schnellem Temperaturwechsel Abweichungen von der $1/T$ -Abhängigkeit (Gl. 3.11) ein, die erst nach mehreren Minuten Wartezeit verschwanden, weil der Wärmefluß durch den Spulenkörper und das Epoxydharz relativ klein ist. Andererseits erniedrigt diese Tragheit auch die Streuung der Signalamplituden bei langen Meßzeiten aufgrund von Temperaturschwankungen im Probenraum.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt und diskutiert. Die verschiedenen Kernsorten, deren Spektren vollständig oder teilweise bestimmt werden konnten, und die damit verbundenen unterschiedlichen physikalischen Fragestellungen machten eine Unterteilung in mehrere Abschnitte notwendig.

Nach Auflistung der untersuchten Legierungen werden die Vorteile der neuen Meßmethode mit den variablen Pulsabständen anhand eines Spektrums vorgeführt (Kap. 5.1).

In den Kap. 5.2 bis 5.7 werden dann die Meßergebnisse von $SE_2UM_{14}M$ -Legierungen in mehreren Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Dieser Teil beginnt mit den Untersuchungen an Fe-Kernen, weil sich aus diesen Daten wichtige Informationen für die Interpretation von Spektren anderer Kerne (B, C und Y) in Fe-haltigen Legierungen ergeben. Es folgen Messungen an Kernen nichtmagnetischer Atome: zunächst die in dieser Arbeit am grundlichsten untersuchten B-Resonanzen, danach Messungen an den ähnlichen C-Kernen (Kap. 5.4) und am Ende des Abschnitts Untersuchungen an Y in Fe- und Co-haltigen Verbindungen (Kap. 5.5). Im nächsten Kapitel (5.6) werden dann die Messungen an Co vorgestellt. Aufgrund der Obergrenze des Spektrometers von 105MHz sind die Messungen in den 2-14-1 Legierungen nur sehr unvollständig. Den Abschluß des Kapitels 5 bilden Messungen und Interpretation von longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten eingegangen (Kap. 5.7).

Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen vom Typ $SE_2UM_{14}M$ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$Y_2Fe_{14}B$	$Y_2Co_{14}B$	
$La_2Fe_{14}B$	$La_2Co_{14}B$	
$Ce_2Fe_{14}B$		
$Pr_2Fe_{14}B$		
$Nd_2Fe_{14}B$	$Nd_2Co_{14}B$	
$Sm_2Fe_{14}B$	$Sm_2Co_{14}B$	
$Gd_2Fe_{14}B$	$Gd_2Co_{14}B$	$Gd_2Fe_{14}C$
$Er_2Fe_{14}B$		
$Ho_2Fe_{14}B$		
$Lu_2Fe_{14}B$		
$Th_2Fe_{14}B$		

5.1

Allgemeine Betrachtungen

5.1.1

Bemerkungen zur Meßmethode

Bis auf die Experimente zur Bestimmung des Hyperfeinfeldvorzeichens am B-Kernort wurden alle Messungen ohne externes Feld an entmagnetisierten Proben durchgeführt. Die Signalamplituden sind - verglichen mit anderen intermetallischen Verbindungen - sehr klein und nur wegen der Verstärkungsfaktoren für die Kernsignale in den Domänenwänden waren die Messungen an den $\text{SE}_2\text{UM}_{14}\text{M}$ -Verbindungen mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer überhaupt möglich. Spektren von magnetisch gesättigten ausgerichteten Proben sollten je nach Richtung der leichten Achse und Symmetrie des Gitterplatzes wenige relativ schmale Linien zeigen. Spektren aus Domänenwänden sind dagegen in den meisten Fällen deutlich komplexer, weil einer oder mehrere Hyperfeinfeldbeiträge anisotrop sind und sich dadurch die Spektren verbreitern. Zusätzlich werden noch die wahren Intensitätsbeiträge aus den verschiedenen Wandbereichen durch die Verstärkungsfaktoren verändert.

Versuche, ein vollständiges Spektrum einer ausgerichteten $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe im gesättigten Zustand zu erhalten, schlugen fehl, weil die Probertemperatur nur bis etwa 8K über eine kurze Zeit (≈ 1 Stunde) konstant gehalten werden konnte. Bei tieferen Temperaturen erhöht sich zwar die Signalamplitude wegen der $1/T$ -Abhängigkeit der Kernmagnetisierung (Gl. 3.11), die Streuung der Amplituden wird aber auch bei Temperaturschwankungen größer. Während B-Signale sichtbar wurden, konnten im Bereich der Fe-Signale nur sehr schwache Echos detektiert werden, die für eine systematische Auswertung unbrauchbar sind. Wegen der sehr großen Überlappung von Fe- und B-Spektren, die bei Nullfeldmessungen festgestellt wurde, war außerdem nicht sichergestellt, daß es sich um reine Fe-Signale handelte.

Auf der anderen Seite bieten die Nullfeldspektren von $\text{SE}_2\text{UM}_{14}\text{M}$ Proben aber auch die Möglichkeit, platzspezifische Effekte zu messen, die im magnetisch gesättigten Zustand der Proben nicht sichtbar sind.

Die ersten Spektren aus der Reihe der $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen wurden mit den üblichen kurzen Impulsabständen von $\tau = 20\mu\text{s}$ gemessen. In Abb. 5.1.1 sind die Meßergebnisse für die Seltenenerden $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{und Gd}$ im Frequenzbereich oberhalb 30MHz dargestellt. Zusätzlich ist das Spektrum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ eingezeichnet /Rosenberg et al. 1985/. Aus Messungen an dem anderen B-Isotop ^{10}B , dessen gyromagnetisches Verhältnis um einen Faktor 2.986 kleiner ist als das von ^{11}B und somit Resonanzen im Frequenzbereich weit unterhalb von Fe-Spektren zeigt, wurde abgeleitet, daß sowohl die intensi-

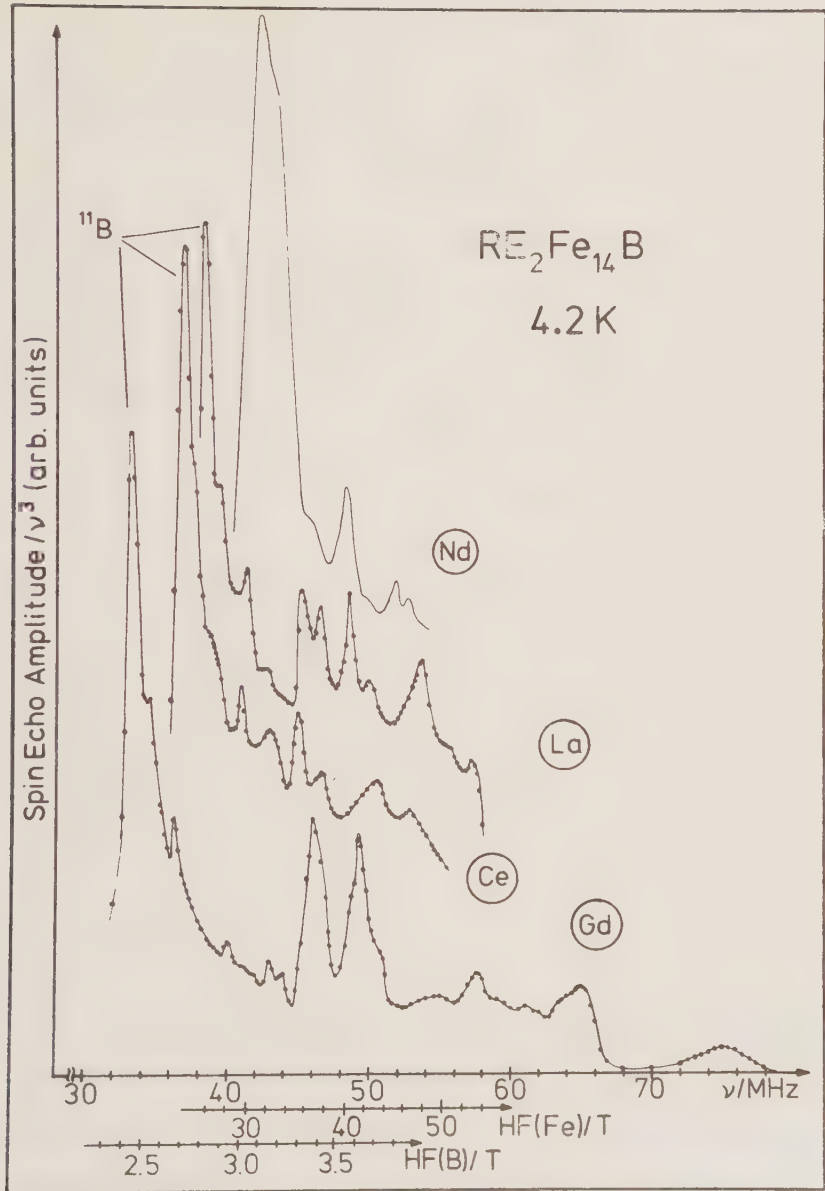


Abb. 5.1.1: KMR-Spektren von $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Legierungen (RE = Seltene Erden), gemessen mit einem Impulsabstand von $20\ \mu\text{s}$. Das Spektrum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist der Arbeit von Rosenberg et al. /1985/ entnommen.

ven Signale auf der niederfrequenten Seite als auch die Breite des Spektrums von ^{11}B -Signalen hervorgerufen wird (s.u.). Mößbaueruntersuchungen zeigen, daß in dem Bereich auch Fe-Resonanzen zu finden sein sollten, die jedoch von B-Signalen teilweise überdeckt werden. Außer den Positionen der B-Signale maximaler Intensität und der Breite der Spektren geben die Messungen keine nennenswerte Information.

Die Signale stammen aus den Domänenwänden, wie im folgenden genauer ausgeführt wird und die große Breite der Spektren resultiert im wesentlichen von ^{11}B -Signalbeiträgen aus praktisch allen Wandbereichen. Wäre es möglich, Signale einzig aus Domänen zu erhalten, sollten speziell die Borlinien weitaus geringere Breite zeigen, weil an allen B-Kernorten das gleiche Hyperfeinfeld (Gl. 3.1) anliegt.

Es wurde auf zwei verschiedenen Wegen versucht, die Spektren besser aufzulösen:

Durch Impulse von mehreren μs Länge und hohe Amplituden der B_1 -Feldstärke ist es prinzipiell möglich, auch Kerne in Domänen anzuregen, in denen wegen der hohen Anisotropiefelder in den Legierungen keine B_1 -Verstärkung mehr stattfindet (Gl. 3.14). Die Signalbeiträge von Kernen in den Wänden werden dabei durch vielfaches Überdrehen der Kernmagnetisierung abgeschwächt /Mims 1965a, 1965b/. Nach diesem Verfahren wurden Bereiche des Spektrums in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ abgetastet, in denen das intensive B-Signal und die beiden Fe-Signale von den k-Plätzen auftreten. Eine deutliche Verbesserung der Struktur war nicht zu erreichen.

Der zweite Weg nutzt aus, daß die transversale Relaxationszeit um so kürzer ist, je näher sich die Kerne an der Wandmitte befinden. Dies wurde von Stearns /1969/ systematisch für kristallines Fe untersucht und auch für die B-Resonanzen in $\text{Se}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen nachgewiesen (Kap. 5.7). Es gibt außerdem noch eine Abhängigkeit der transversalen Relaxationsrate $1/T_2$ von der Kernsorte (Kap. 5.7), d.h. Kerne mit großem gyromagnetischen Verhältnis relaxieren schneller, was besonders an ^{11}B - und ^{57}Fe -Signalen beobachtbar ist mit $\gamma(^{11}\text{B})/\gamma(^{57}\text{Fe}) = 9.9$. Die Signalamplituden werden also mit den Positionen ihrer Entstehung in den Wänden und mit den gyromagnetischen Verhältnissen der beteiligten Kernsorten gewichtet.

Im Experiment wurde mit verschiedenen Impulsabständen gemessen. Dieses Verfahren brachte bei den meisten Verbindungen deutlich bessere Resultate für B-, C-, Fe- und teilweise auch für Co-Spektren. Das Ergebnis dieser neuen Methode ist am Beispiel der Messung des Spektrums der $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe mit zwei verschiedenen Impulsabständen $\tau = 20\mu\text{s}$ und $\tau = 300\mu\text{s}$ in Abb.

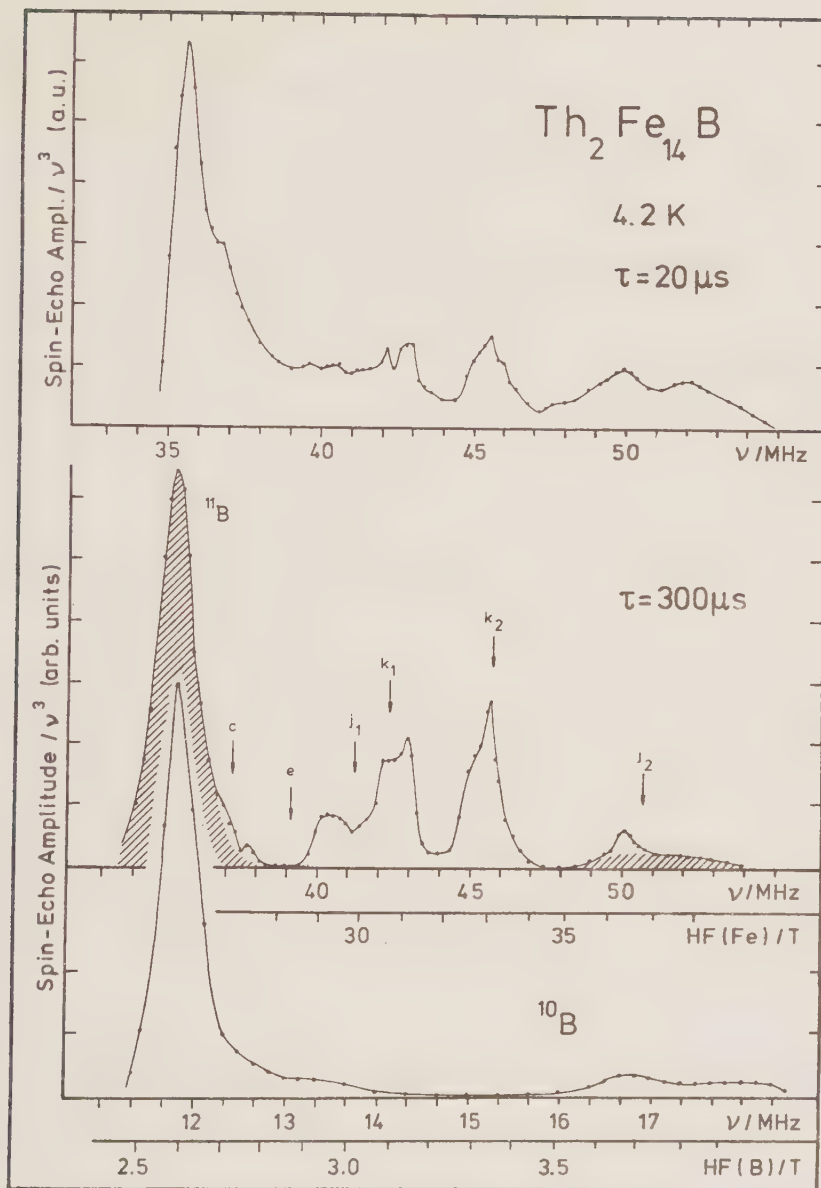


Abb. 5.1.2: KMR-Spektrum von $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei Impulsabständen von $\tau = 20\text{ }\mu\text{s}$ und $300\text{ }\mu\text{s}$ im Bereich von ^{11}B - und ^{57}Fe -Signalen (34-56 MHz) und ^{10}B -Signalen (11-19 MHz). Die Pfeile geben Fe-Hyperfeinfelder aus Mößbauermessungen wieder und der schraffierte Bereich die aus den ^{10}B -Messungen abgeleiteten ^{11}B -Signalbeiträge an.

5.1.2 zu sehen. Das Spektrum bei kurzem τ zeigt außer dem intensiven ^{11}B -Signal keine aufgelöste Struktur. Ein Vergleich mit der Messung am Isotop ^{10}B verdeutlicht, daß der Frequenzbereich durch die B-Resonanz bestimmt ist, Fe-Signale treten nicht deutlich hervor. Ganz anders das Spektrum bei $\tau = 300\mu\text{s}$. Das intensive B-Signal um 35.6MHz ist erhalten geblieben und der diffuse Signalbeitrag verschwunden, sodaß ^{57}Fe -Signale deutlich hervortreten. Um sicher zu sein, daß B-Signale keine oder nur vernachlässigbare Verfälschungen des Fe-Spektrums hervorrufen, muß bei dieser Methode das ^{10}B -Spektrum genau ausgemessen werden. Da ^{10}B -Kerne langsamer relaxieren (Kap. 5.7), kann man die ^{10}B -Signalintensität bei einem bestimmten Hyperfeinfeld als obere Grenze der ^{11}B -Signalintensität in dem entsprechenden Bereich ansehen (schraffierte Fläche in Abb. 5.1.2).

5.1.2

Frequenzkorrektur der Spektren

Während die Division einer Signalamplitude bei einer Frequenz ν durch ν^2 wegen der Proportionalität der Kernmagnetisierung (Gl. 3.11) und der induzierten Spannung zur Frequenz ohne Einschränkung gerechtfertigt ist, kann bei einer Korrektur mit ν^3 aufgrund des Signalverstärkungsfaktors ein systematischer Fehler auftreten. Die Voraussetzungen für die Gleichungen 3.16 waren die frequenzunabhängige Domänenwandbeweglichkeit (Hochfrequenzsuszeptibilität) und die Vernachlässigung anderer Hyperfeinfeldbeiträge als die der Rumpf- und Leitungselektronenpolarisation. Besonders an B-Kernen sind deutliche Effekte durch Dipolfelder nachweisbar, während an Fe-, Co- und Y-Kernen diese Beiträge vernachlässigbar sind. Um hier eine Konsistenz zu erreichen, wurden alle Spektren mit der dritten Potenz der Frequenz korrigiert, auf diese Weise aber systematische Fehler speziell an B-Spektren in Kauf genommen.

5.2 Hyperfeinfelder und magnetische Momente an Fe-Plätzen

Obwohl die Messung eines Fe-KMR-Spektrums weitaus zeitaufwendiger ist als z.B. die eines Mößbauer(MB) -Spektrums, erscheint dieser Aufwand hier gerechtfertigt, weil die Bestimmung der Hyperfeinfelder aus MB-Daten insbesondere bei den Gitterplätzen j_1 , e und c wegen der kleinen Intensitäten Schwierigkeiten bereitet. Ziel der Messungen und Auswertungen ist dabei letztlich die Bestimmung der Magnitude von magnetischen Momenten auf den einzelnen Gitterplätzen, um hieraus Vorstellungen über den Einfluß der Umgebung auf diese Größe zu erhalten.

In diesem Kapitel werden zunächst die Messungen an den verschiedenen Legierungen vorgestellt. In den nächsten Abschnitten (5.2.2 und 5.2.3) wird die Bestimmung des Hyperfeinfeldes durch polarisierte Elektronen für die einzelnen Legierungen und Gitterplätze durchgeführt und die dabei auftretenden Fehler abgeschätzt. Nach der Diskussion über die Größe der einzelnen Beiträge zu diesem Hyperfeinfeld (Abschnitt 5.2.4) erfolgt die Bestimmung und Diskussion der magnetischen Momente an den Gitterplätzen.

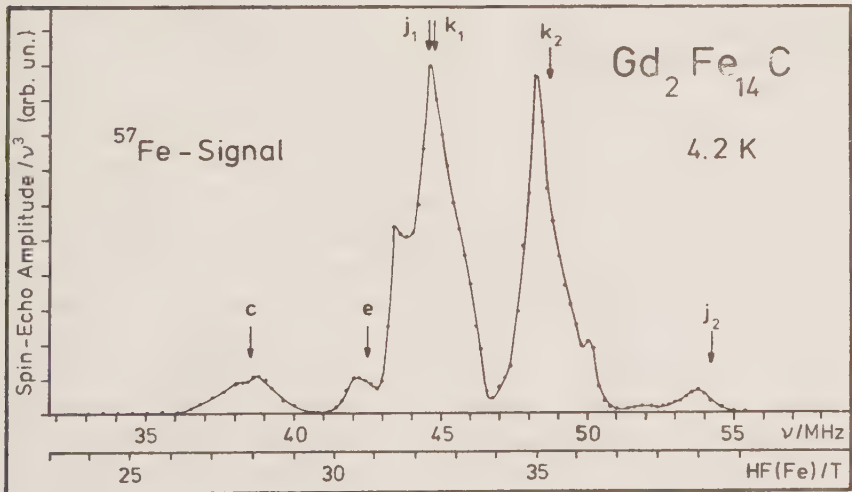


Abb. 5.2.1: Fe-Spektrum von $Gd_2Fe_{14}C$ bei $\tau = 300\mu s$. Die Pfeile geben die aus Mößbauerdaten ermittelten Hyperfeinfelder an den verschiedenen Gitterplätzen an.

5.2.1

Meßergebnisse

Während sich in den B-haltigen Legierungen ^{11}B - und ^{57}Fe -Signale auch bei großem Impulsabstand noch teilweise überlagern (s.u.), konnte in der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ -Probe ein vollständiges Fe-Spektrum aufgenommen werden (Abb. 5.2.1). Signalbeiträge von C-Kernen sind vernachlässigbar.

An den Abbn. 5.1.2 (Spektrum von $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Seite 47) und 5.2.1 erkennt man einen Bereich der Fe-Hyperfeinfelder von etwa 29T bis 36.8T (SE = Th) bzw. von 26T bis 40T für SE = Gd mit deutlicher Struktur, wobei die einzelnen Peaks Resonanzen von Fe-Kernen auf bestimmten Gitterplätzen wiedergeben. Eine ähnliche Struktur ist auch in den Fe-Spektren von anderen Legierungen mit axialer Anisotropie zu erwarten.

Die Spektren der Legierungen mit SE = La, Ce, Gd und Lu sind in den Abbn. 5.2.2a-d dargestellt. Relativ große Signalamplituden ermöglichten die Messungen auch bei großen Impulsabständen von $300\mu\text{s}$ bzw. $1000\mu\text{s}$ (im Falle von $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

In $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ überlagern sich starke ^{11}B - und schwache ^{57}Fe -Signale /Rosenberg et al. 1985/. Die beiden Resonanzen können wegen der sehr kleinen Signalamplituden dieser Probe nicht durch größere Impulsabstände getrennt werden, als einzige Möglichkeit zur Bestimmung des Fe-Spektrums bleibt daher die Anreicherung mit dem Isotop ^{10}B , die eine entsprechende Abnahme der ^{11}B -Signalamplitude bewirkt. Die Probe mit einer Anreicherung auf 90% ^{10}B (die natürliche ^{10}B -Isotopenhäufigkeit beträgt 18%) wurde von Dr. Sagawa hergestellt. Das $^{11}\text{B} / ^{57}\text{Fe}$ -Spektrum ist in Abb. 5.2.2.e für einen Impulsabstand von $20\mu\text{s}$ dargestellt. Die gestrichelte Linie bezeichnet das aus ^{10}B -Messungen (Abb. 5.3.7) bestimmte ^{11}B -Spektrum. Im unteren Teil der Abbildung ist das durch einfache Subtraktion erhaltene Differenzspektrum angegeben. Es zeigt im wesentlichen ^{57}Fe -Signale, obwohl wahrscheinlich im unteren Frequenzbereich ^{11}B -Signale noch beitragen. Das breite Maximum oberhalb 55MHz ist möglicherweise auf ^{59}Co -Resonanzen zurückzuführen, die aus einer Verunreinigung stammen. Der Anteil liegt nach Schätzung weit unter einem Prozent und wurde nur festgestellt, weil ^{59}Co -Kerne um Größenordnungen höhere Signalamplituden wegen des höheren Kernspins ($I = 7/2$) und der Isotopenhäufigkeit von 100% zeigen.

Das Fe-Spektrum der Y-Probe konnte wegen starker B- und Y-Signalbeiträge bis auf die Resonanz vom k_1 -Platz nicht aufgelöst werden (s. Abb. 5.5.1).

Zur quantitativen Erklärung sowohl des Feldbereichs als auch der Linienformen müssen die einzelnen Beiträge zum Hyperfeinfeld (Gl. 3.1) berücksichtigt werden. Vor der Diskussion über die Charakteristika in den einzelnen Spektren muß allerdings auf die Bestimmung der einzelnen Resonanzen von den Gitterplätzen eingegangen werden.

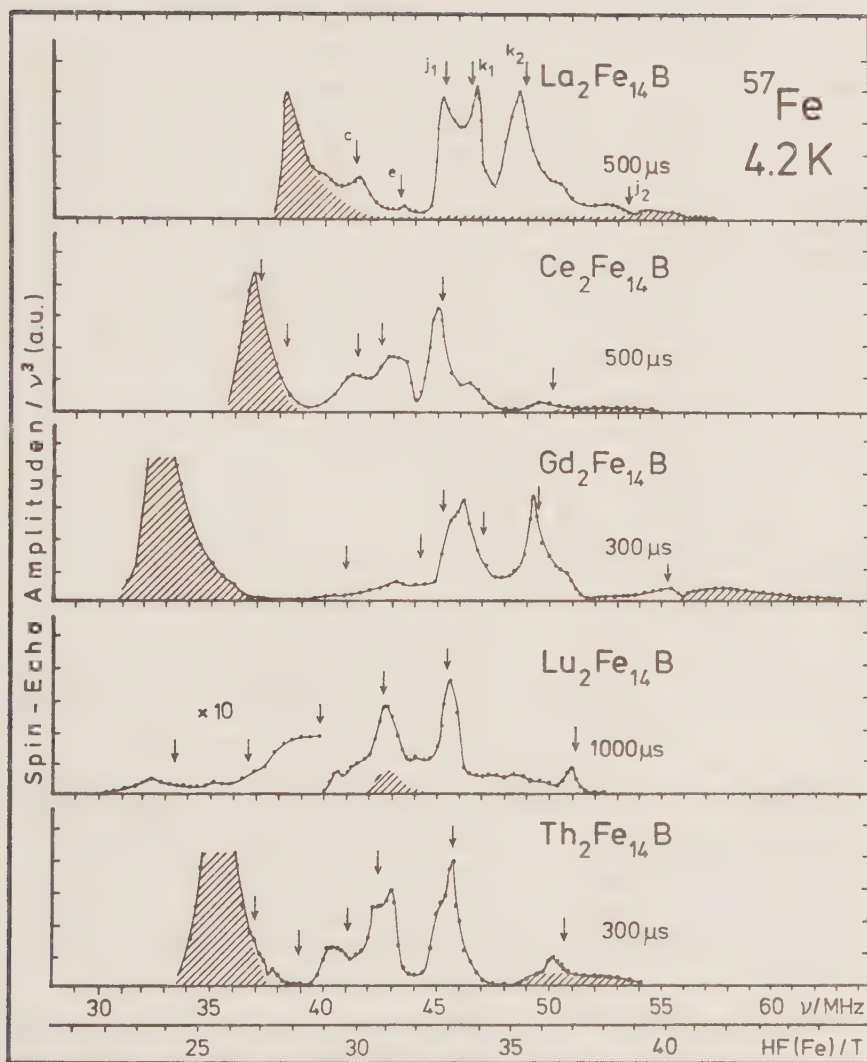


Abb. 5.2.2: KMR-Spektren von $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen mit axialer Anisotropie bei großen Impulsabständen τ . Die schraffierten Flächen geben die aus ^{10}B -Spektren abgeleiteten ^{11}B -Signalbeiträge wieder, Pfeile die aus Mößbauermessungen abgeleiteten Fe-Hyperfeinfelder.

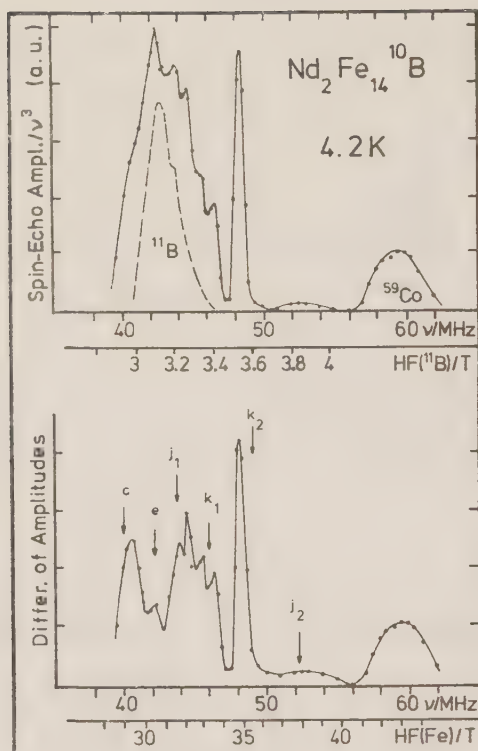


Abb. 5.2.2 Forts.: ^{57}Fe - und ^{11}B -Spektrum der mit ^{10}B angereicherten Probe $Nd_2Fe_{14}B$ für $\tau = 20\mu s$ und 4.2K. Die Pfeile geben die aus Mößbauermessungen ermittelten Fe-Hyperfeinfeldern wieder.

5.2.2 Analyse der Spektren und Bestimmung der Hyperfeinfeldern durch Elektronenpolarisation

In diesem Kapitel werden die einzelnen Linien in den Fe-Spektren Gitterplätzen zugeordnet und die Hyperfeinfeldern durch polarisierte Elektronen an den einzelnen Gitterplätzen bestimmt.

Das Hyperfeinfeld $B_{HF}(Fe)$ setzt sich in metallischen Legierungen aus den in Gl. 3.1 angegebenen Beiträgen zusammen, wegen der Messungen im Nullfeld verschwinden allerdings B_{Ent} und B_{ext} . Neben dem Dipolfeld sind dabei nur Hyperfeinfeldern von polarisierten Rumpf- und Leitungselektronen gitterplatzabhängig. Vernachlässigt man den Bahnbeitrag zu B_{REP} , so sind B_{REP} und B_{LEP} nur noch abhängig vom Spinnmoment, B_{Tr} ist im wesentlichen

abhängig von der Anzahl, dem Abstand und der Größe der magnetischen Momente in der nächsten Umgebung. Sowohl das Spinmoment, das in metallischen Legierungen aufgrund des teilweise oder vollständig gequenchten Bahnmomentes näherungsweise gleich dem Gesamtmoment ist, als auch das transferierte Feld wird also durch eine geringere Anzahl nächster Fe-Nachbarn bzw. durch mehr nächste SE- oder Metalloidnachbarn erniedrigt und man kann in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallstruktur durch die unterschiedlichen Fe-Umgebungen (Abb. 2.2) eine Separation der Hyperfeinfelder bzw. magnetischen Momente erwarten. Es bleibt allerdings noch eine Unsicherheit bei den Plätzen k_1 und j_1 mit neun nächsten Fe-Nachbarn und gleicher Gesamtzahl SE- und B-Nachbarn. Aufgrund von Magnetisierungsmessungen an SEFe_x - bzw. BFe_x -Verbindungen /Buschow 1980, 1977/ mit gleichem Anteil x der Elektronendonatoren SE und B kann man annehmen, daß SE-Atome das magnetische Fe-Moment stärker reduzieren als B-Atome. Die magnetischen Momente bzw. Hyperfeinfelder sollten sich an den einzelnen Plätzen in der folgenden Weise abstufen:

$$\mu(j_2) > \mu(k_2) > \mu(k_1) > \mu(j_1) > \mu(e) > \mu(c)$$

Dies wird durch Neutronenstreuungsmessungen an $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ von Givord et al. /1985/ bestätigt, bei der Messung an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wurde allerdings am 4c-Platz ein höheres Moment gefunden. Die einfache Erklärung für die separierten Linien in den Spektren wird in Abschnitt 5.2.4 genauer ausgeführt.

Die Peaks bei Frequenzen von 40.4, 42.2, 43 45.8 und 50.2MHz bzw. bei 42.1, 43.3, 44.6, 48.2 und 53.8MHz in den Spektren der $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - bzw. $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ - Probe sind also Fe-Resonanzen von den Plätzen e, j_1 , k_1 , k_2 und j_2 . Während die Signale vom c-Platz in der GdFeC -Probe bei 38.5MHz deutlich sichtbar sind, werden sie in der ThFeB -Probe von der abfallenden Flanke des intensiven ^{11}B -Signals überlagert. Das ^{10}B -Spektrum zeigt in dem entsprechenden Hyperfeinfeldbereich monoton abfallende Signalamplituden, so daß die schwach ausgeprägte Struktur auf dem ^{11}B -Signal im Bereich zwischen 37 und 38MHz von Resonanzen des Fe(c)-Platzes stammt.

Die Linienform der Fe-Resonanzen wird neben den Verstärkungsfaktoren in den Wänden durch anisotrope Beiträge zum Hyperfeinfeld bestimmt. Dazu zählen ein Bahnmoment mit einer Magnitude, die von der Orientierung des Gesamtmomentes im Kristall und damit von der Position des Atoms in der Wand abhängt.

Dieser Beitrag ist quantitativ nur schwer in die Rechnung einzubringen, da die Größe, Richtungsabhängigkeit und Kopplungskonstante an den verschiedenen Fe-Plätzen nicht bekannt sind. Er wird in einem anderen Abschnitt diskutiert (Kap. 5.2.5).

Sicherer zu bestimmen sind die anisotropen Dipolfelder. Das Dipolfeld wurde an den Fe-Kernorten in Abhängigkeit von deren Position in der Wand berechnet (s. Kap. 8.1). Als Annahmen gehen eine 180° -Wand von 10nm Breite mit der Wandnormalen e_ξ parallel zur $[010]$ - bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung und die Lage der Wandmitte in der (100) - bzw. (110) -Ebene. Als Größe der Momente wurde auf den Gitterplätzen k_1 , k_2 , j_1 , e und c jeweils $2.2\mu_B$, auf dem j_2 -Platz $2.5\mu_B$ und auf den SE-Plätzen f und g 0 bzw. $7\mu_B$ ($= \mu_{Gd}$) angenommen. Die Abbildungen 5.2.3 geben die zur lokalen Magnetisierung parallele Komponente des Dipolfeldes in Abhängigkeit von der Position des Kerns in der Wand wieder. Jeder Punkt entspricht dabei einem - bezüglich des Dipolfeldes - inäquivalenten Kernort in der Wand. Wenn e_ξ parallel zu $[\bar{1}10]$ gerichtet ist, tritt für die Plätze e und c zweifache Entartung auf, für den Fall $e_\xi \parallel [010]$ sind die e -Plätze vierfach entartet, wie man sich am Bild der Einheitszelle (Abb. 2.1) leicht verdeutlichen kann.

Um auch eine Vorstellung von der Verbreiterung im Frequenzbereich zu geben, wurde auch die Frequenzachse eingezeichnet mit der Voraussetzung, daß $B_{HF}(Fe)$ antiparallel zur Magnetisierung gerichtet ist.

Die erhaltenen Werte entsprechen bis auf etwa 20% Abweichung denen, die man aus Rechnungen mit Strukturmatrizen erhält, d.h. wenn die Magnetisierungsdrehung in der Kugel vernachlässigt wird.

Die SE-Momente geben an allen Fe-Plätzen einen zum Dipolfeld des Fe-Untergitters parallelen Beitrag, wenn sie wie in $Gd_2Fe_{14}B$ antiparallel ausgerichtet sind. Umgekehrt kann man daraus schließen, daß Dipolfelder an Fe-Plätzen in $Nd_2Fe_{14}B$ kleiner sind als in Verbindungen mit $\mu_{SE} = 0$. Bis auf die k_1 - und e -Plätze zeigen sich die Dipolfelder relativ unempfindlich gegenüber den beiden Richtungen $[010]$ und $[\bar{1}10]$ der Wandnormalen.

Dagegen erkennt man stark platzabhängige Variationen der Dipolfelder an den verschiedenen Positionen in der Wand. Die maximale Variation der Dipolfelder innerhalb einer Wand an den sechs verschiedenen Fe-Plätzen sind für die beiden Fälle $e_\xi \parallel [010]$ bzw. $[\bar{1}10]$ (in Klammern) als Zahlenwerte in Tabelle 5.2.1 angegeben.

Platz	k_1	k_2	j_1	j_2	e	c
$\mu_{SE} = 0$:	0.7(0.4)	0.7(0.7)	0.9(0.9)	1.2(1.3)	0.1(0.4)	1.4(1.3)
$\mu_{SE} = 7\mu_B$:	1.4(0.7)	1.4(1.3)	1.5(1.6)	2.4(2.5)	0.1(1.2)	2.9(2.8)

Tab. 5.2.1: Maximale Variation der Dipolfelder in einer 180° -Domänenwand an den Fe-Plätzen k_1 bis c in Tesla. Die Werte beziehen sich auf eine Wandnormale $e_\xi \parallel [010]$ bzw. $[\bar{1}10]$ (in Klammern).

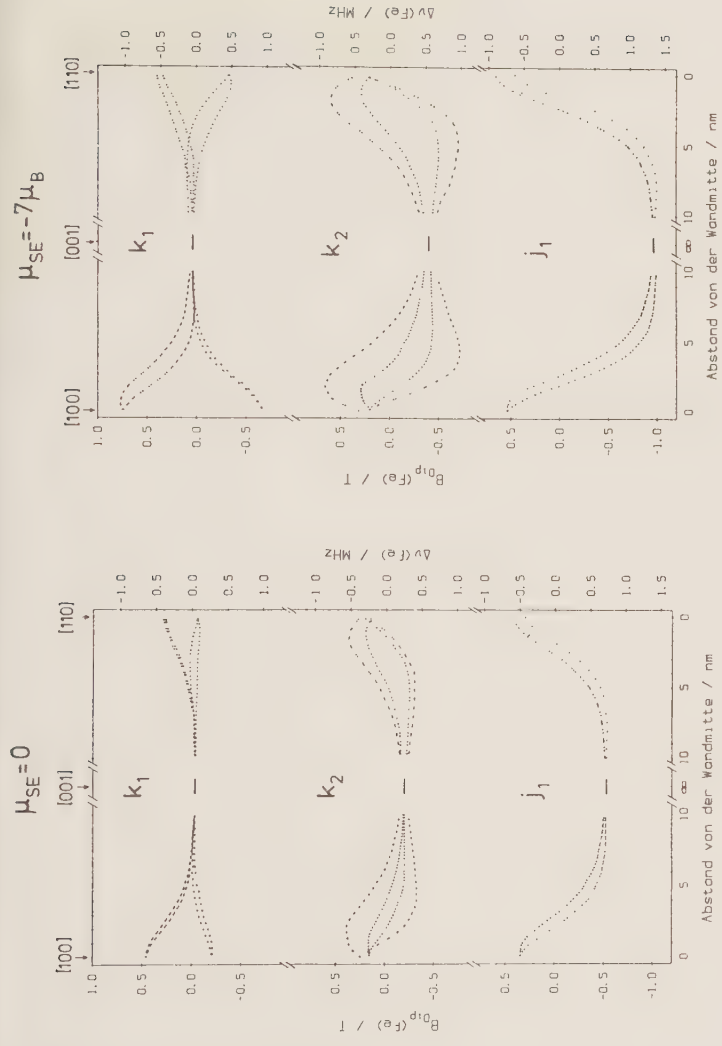
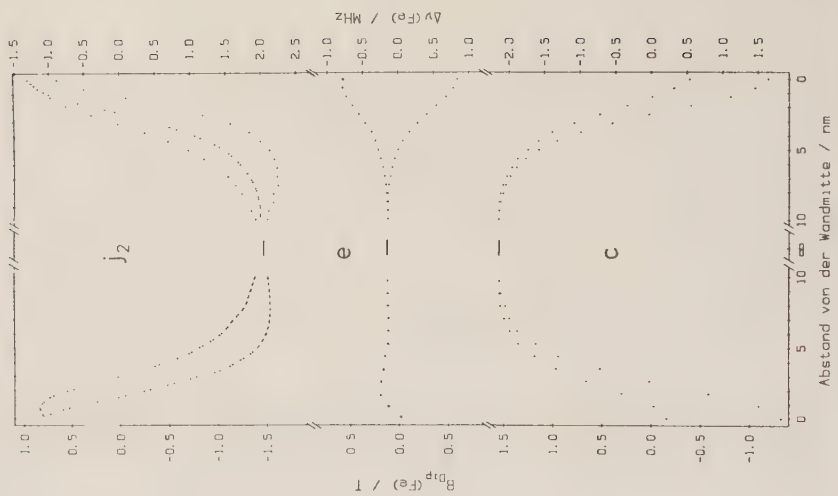
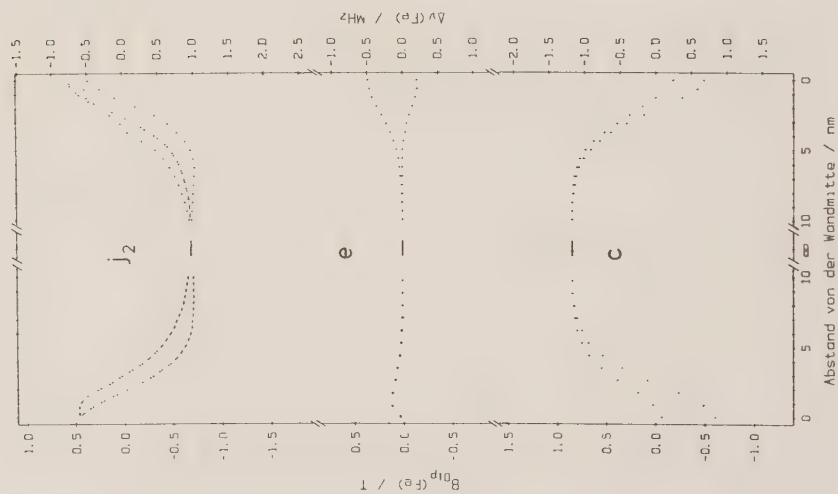


Abb. 5.2.3: Dipolfelder an den sechs verschiedenen Fe-Gitterplätzen k_1 bis c in 180° -Wänden von 10nm Breite mit Orientierungen der Wandnormalen parallel zur $[010]$ - bzw. $[110]$ -Richtung. Links sind die Dipolfelder von dem Fe-Untergitter und rechts die Dipolfelder des Fe- und Gd-Untergitters angegeben. Jeder Punkt entspricht einem inäquivalenten Fe-Platz in der Wand.



Näherungsweise findet also eine Verdoppelung der Breite einer Linie statt, wenn nichtmagnetische Selteneerden durch Gd ersetzt werden. Die beiden abgebildeten Fe-Spektren der $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe (Abb. 5.1.2) und der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ -Probe (Abb. 5.2.1) geben dies qualitativ wieder, was besonders deutlich an den j_2 - und k_2 -Linien, aber auch an dem k_1 - j_1 -Komplex zu sehen ist. Fe-Resonanzen von e-Plätzen sollten in beiden Verbindungen als scharfe Linie auftreten, wenn alle Wände parallel zur [010]-Richtung liegen. Da dies in keinem Spektrum beobachtet wurde, kann man daraus schließen, daß ein großer Teil der Wände parallel zur [110]-Richtung orientiert ist.

Zur genauen Betrachtung sollten auch noch die Variationen des Lorentzfeldes in den Wänden miteinbezogen werden. Dieser Beitrag verschiebt unabhängig vom Gitterplatz die Hyperfeinfelder in der Wandmitte um etwa 0.3T (SE = Th) bzw. 0.2T (SE = Gd) und in der Domäne um 0.5T (SE = Th) bzw. 0.3T (SE = Gd) (Abb. A.2 im Anhang) zu kleineren Werten. Gegenüber den Variationen der Dipolfelder ist dieser Effekt aber vernachlässigbar, da in die Linienform nur die Differenz der Werte in der Wandmitte bzw. in der Domäne eingeht.

Die Linienform der Fe-Resonanzen an den einzelnen Gitterplätzen wurde nach dem im Anhang beschriebenen Verfahren mit folgenden Annahmen bestimmt:

- i) eine Orientierung der Wand parallel zur [110]-Richtung und eine Unsicherheit in der Amplitude des Dipolfeldes an einem Kernort von 10% der Gesamtvariation,
- ii) ein Verstärkungsfaktor η_0 in der Wandmitte von 1000 und in der Domäne von 10 und
- iii) die Vernachlässigung von Gitterplatz- und ortsabhängiger Relaxation.

Die erste Annahme wirkt sich nur unwesentlich auf die Form aus. Eine Ausnahme bildet hier die Resonanz von e-Plätzen, die im Falle $e_\xi \parallel [010]$ schärfer wird. Dagegen beeinflussen die Amplitude des Verstärkungsfaktors η_0 und die transversale Relaxation (Kap. 5.8) die Signalintensitäten von den einzelnen Wandbereichen deutlich. Die Magnitude von η_0 wurde aus den Messungen am B-Kernort (Kap. 5.3) übernommen.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind für die Fälle $\mu_{\text{SE}} = 0$ und $\mu_{\text{SE}} = \mu_{\text{Gd}}$ in der Abb. 5.2.4 dargestellt. Um einen direkten Vergleich mit den gemessenen Spektren zu erleichtern, wurden für die Plätze k_1 bis c Frequenzverschiebungen von 43, 45.5, 41.6, 49.6, 40.5, 37.1MHz für $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und 44.6, 48.4, 44.1, 52, 42.3, 38.5MHz für $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ gewählt. Signalbeiträge aus den äußeren Bereichen der Wände sind mit Pfeilen markiert.

Bis auf die Resonanzen von Fe(j_1)-Plätzen, die zwischen den Signalen von Fe(e) und Fe(k_1)-Plätzen liegen, sind die Linien deutlich getrennt. Die Form der Signale von den einzelnen Plätzen weicht natürlich wegen Vernach-

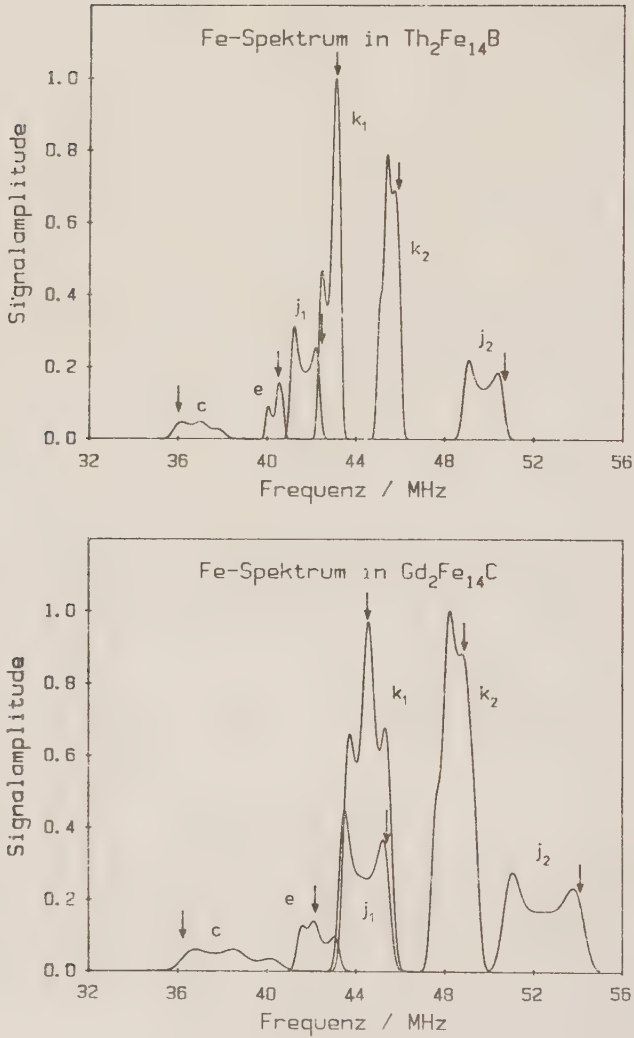


Abb. 5.2.4: Simulierte Spin-Echo-Spektren an den sechs verschiedenen Fe-Gitterplätzen k_1 bis c in Legierungen mit nichtmagnetischem SE (Th) bzw. magnetischem SE (Gd). Die Resonanzen aus Domänen sind mit Pfeilen markiert.

lässigung von Relaxationseffekten von den gemessenen Linien ab. Im Kap.5.7 wird anhand von Messungen an Bor-Kernen in 180° -Wänden gezeigt, daß die transversale Relaxation einer Kernmagnetisierung sehr stark von der Position der beteiligten Kerne in der Wand abhängt. Überträgt man diese Ergebnisse auf die Fe-Spektren, so erwartet man bei großen Impulsabständen eine drastische Intensitätserniedrigung für die Signalbeiträge aus dem Zentralbereich der Wände und es sollten sich nahezu symmetrische Linienformen ergeben. Für Resonanzen von den Plätzen k_2 , j_2 , e und c stimmen die erwarteten Linienformen mit den gemessenen näherungsweise überein. Auffällig ist die sehr kleine gemessene Intensität von den j_2 -Plätzen. Die transversale Relaxation der Fe(j_2)-Kerne ist etwas langsamer als bei den anderen Signalen, sodaß man stärkere Signalreduktion bei langen Impulsabständen ausschließen kann. Für die größte Signalamplitude müssen etwas höhere B_1 -Feldstärken angelegt werden, und die Erklärung könnte daher sein, daß der Verstärkungsfaktor (Kap. 3.3) an diesen Plätzen durch ein kleines Bahnmoment etwas kleiner ist. Die Bestimmung der Lage der j_1 -Resonanzlinie, die mit Signalen von k_1 -Plätzen überlappt, ist dagegen komplizierter. Für $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Abb. 5.1.2) liegen die Signalbeiträge von den äußeren Wandbereichen bei Frequenzen, die etwas unterhalb des k_1 -Signals (43MHz) um 42.4MHz liegen. Signalbeiträge aus inneren Bereichen überlappen dabei noch teilweise mit dem Fe(e)-Signal um 40.2MHz. Im Spektrum der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ -Probe deutet der große Sprung in der Signalamplitude zwischen dem e-Signal und den j_1 - k_1 -Signalen darauf hin, daß sich Signale vom j_1 -Platz und vom k_1 -Platz vollständig überlappen und die Schulter bei 42.4MHz aus der Überlagerung der Restbeiträge innerer Wandsignale von k_1 - und j_1 -Kernen stammt. Folgt man diesem Weg der Analyse, so ergeben sich für die Legierungen mit SE = La, Ce, Gd, Lu die in Tab. 5.2.2 angegebenen Werte. Im Falle des Spektrums der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe können nur die Frequenzen der Resonanzen von den Plätzen k_1 , k_2 und j_2 mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Position des k_1 -Signals stimmt mit der von Zhang et al. /1987a/ aus KMR-Messungen ermittelten an einer höher angereicherten ^{10}B -Probe überein.

Um die Werte der Hyperfeinfelder zu erhalten, die durch Rumpf- bzw. Leitungselektronenpolarisation an den Fe-Kernorten entstehen, und damit auf die magnetischen Momente auf den einzelnen Gitterplätzen schließen zu können, wurden die Dipolfelder subtrahiert mit der Annahme, daß das Dipolfeld des Fe-Untergitters in allen Legierungen Werte wie in den Abbildungen 5.2.3 annimmt. Für die Linien in der Nd-haltigen Probe mit axialer Anisotropie, aber um etwa 30° aus der c-Achse verkippten leichten Richtung, wurde angenommen, daß sich das Dipolfeld an den Gitterplätzen verhält wie in den anderen Legierungen, aber mit Nd-Momenten von $3.3\mu_B$ auf beiden

Platz	k_1	k_2	j_1	j_2	e	c
$Y_2Fe_{14}B$	44.2					
$La_2Fe_{14}B$	46.5	48.6	46.5	52.5	43.5	41.5
$Ce_2Fe_{14}B$	43.0	44.9	43.0	49.6	41.2	-
$Nd_2Fe_{14}B$	46.0	48.4	-	52.5	-	-
$Gd_2Fe_{14}B$	46.2	49.3	46.5-47.5	55.4	43.2	-
$Lu_2Fe_{14}B$	42.8	45.8	41.5	51.0	39.0	32.6
$Th_2Fe_{14}B$	43.0	45.7	42.2	50.2	40.2	37-38
$Gd_2Fe_{14}C$	44.6	48.2	45-46	53.8	42.1	38.5

Tab. 5.2.2: Frequenzen (in MHz) der Fe-Resonanzen von den äußeren Wandbereichen nach der im Text beschriebenen Analyse der Spektren.

Plätzen. Da SE-Momente bei ferromagnetischer Ordnung das Gesamtdipolfeld reduzieren (vgl. Abb. 5.2.5), kann der Fehler aufgrund der anderen Wandstrukturen in dieser Probe nicht sehr groß sein. Die korrigierten Hyperfeinfelder $B_{HF, \text{kor}}^{\text{Fe}}$ sind zusammen mit den daraus bestimmten mittleren Hyperfeinfeldern $\bar{B}_{HF, \text{kor}}^{\text{Fe}}$ in der Abb. 5.2.7 dargestellt. Der etwas überhöhte Wert des Hyperfeinfeldes am j_2 -Platz in $Gd_2Fe_{14}B$ könnte dadurch hervorgerufen worden sein, daß der ^{11}B -Signalbeitrag im gleichen Frequenzbereich unberücksichtigt blieb.

Wie am Anfang des Kapitels schon erwähnt, sind die so erhaltenen Hyperfeinfelder ein Maß für die magnetischen Momente der Fe-Atome auf den verschiedenen Gitterplätzen. Unter der Annahme, daß an allen Plätzen reine Spinmomente auftreten mit einer Kopplungskonstante $|A_{\text{Spin}}| = 15T/\mu_B$, wie sie für α -Fe abgeleitet wurde (s.u.), skalieren sich die Fe-Momente wie auf der rechten Ordinate eingezeichnet. Auf diese Fragestellung wird in Kap. 5.2.5 noch einmal eingegangen.

5.2.3

Fehlerbetrachtung

Die Signale von den verschiedenen Gitterplätzen aus den äußeren Wandbereichen sind für die Plätze j_2 , k_2 und k_1 gut zu identifizieren. Hier kann eine Unsicherheit der Resonanzfrequenzen von etwa 0.4MHz angenommen werden. Im Falle der j_1 -Signale wurden für die Gd-haltigen Proben Bereiche angegeben, für die anderen Spektren kann auch hier mit dem gleichen Fehler ($\approx 0.4\text{MHz}$) gerechnet werden. Die Resonanzfrequenzen der e-Signale können wegen ihrer Überlappung mit j_1 -Signalen nur mit einer Genauigkeit von etwa 0.6MHz angegeben werden, dieser Wert wird auch für die Frequenzen der c-Signale angenommen.

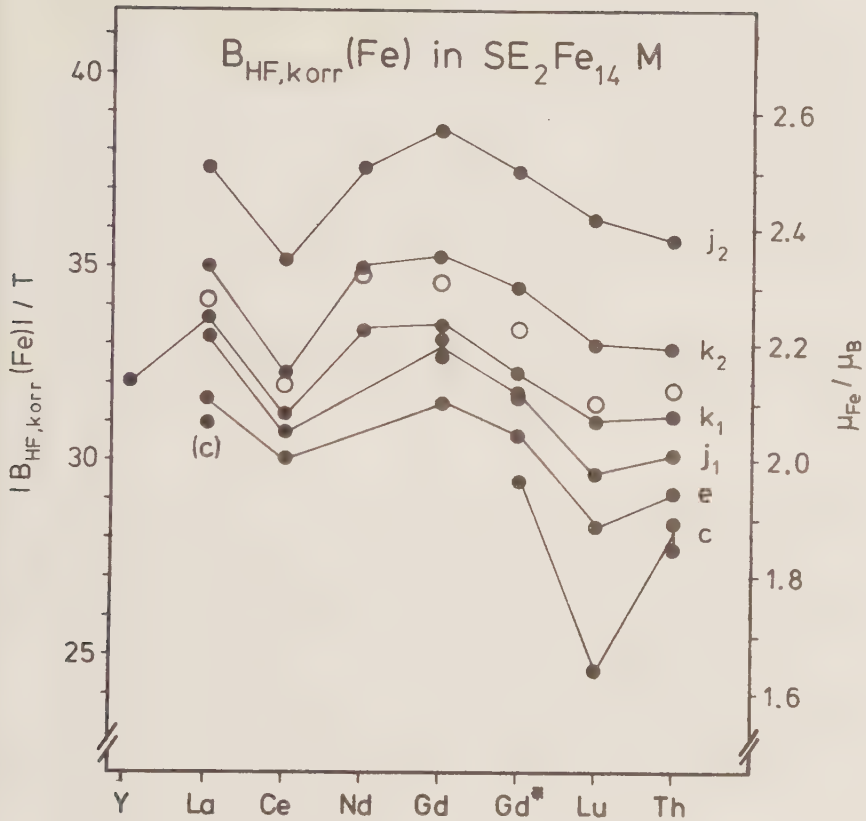


Abb. 5.2.5: Dipolfeld korrigierte Hyperfeinfelder an den Fe-Plätzen in $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen bzw. in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ (mit * gekennzeichnet). Die rechte Ordinate wurde unter Annahme einer Kopplungskonstante von $15\text{T}/\mu_{\text{B}}$ skaliert.

Weitere Verschiebungen werden durch Dipolfelder bei Variationen der magnetischen Momente des Fe- bzw. SE-Untergitters erzeugt. Bei Verringerung der Fe- bzw. SE-Momente um 10% ergeben sich für die k- und e-Plätze vernachlässigbare Veränderungen, für die j-Plätze im Falle $\mu_{SE} = 0$ bzw. μ_{Gd} höchstens Verschiebungen um -0.1MHz bzw. -0.2MHz und für den c-Platz $+0.1\text{MHz}$ bzw. $+0.2\text{MHz}$.

Nach diesen Abschätzungen ergeben sich für die k-Plätze bzw. den e-Platz Variationen von maximal $\pm 0.4\text{MHz}$ ($\pm 0.3\text{T}$) bzw. $\pm 0.5\text{MHz}$ ($\pm 0.4\text{T}$). Für die j-Plätze ergibt sich ein Bereich von -0.6MHz bis $+0.4\text{MHz}$ (-0.4T bis $+0.3\text{T}$) für $\mu_{SE} = 0$ bzw. μ_{Nd} bzw. ein Bereich von -0.7MHz bis $+0.3\text{MHz}$ (-0.5T bis $+0.2\text{T}$) für die Gd haltigen Proben. Die Resonanzen von Kernen auf c-Plätzen können mit einer Unsicherheit im Bereich -0.4MHz bis $+0.5\text{MHz}$ ($\pm 0.3\text{T}$) für $\mu_{SE} = 0$ bzw. -0.4MHz bis $+0.8\text{MHz}$ (-0.3 bis $+0.6\text{T}$) für $\mu_{SE} = \mu_{Gd}$ angegeben werden.

Der Beitrag des Lorentzfeldes ist quantitativ schwerer zu erfassen, weil die Amplitude von der Wandbreite abhängt (Abb. A2, Kap. 8). Für Kerne in der Wand, deren Positionen mehr als eine halbe Wandbreite von der Mitte entfernt sind, ergeben sich mit Wandbreiten von 5nm bei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. 10nm für die anderen Verbindungen Lorentzfelder von mindestens $(1/7) \cdot \mu_0 M_S = 0.2\text{T}$ für $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. $(1/4) \cdot \mu_0 M_S$ für die anderen Verbindungen. Für die nichtmagnetischen SE ergibt dies einen Wert von 0.4T , für $\text{SE} = \text{Gd}$ wegen der kleinen Sättigungsmagnetisierung 0.2T (Tab. 2.1, S. 16). Als oberen Grenzwert für die Verschiebung ergibt sich für $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ ($\text{M} = \text{B}, \text{C}$) 0.3T und für die anderen Verbindungen 0.5T . Die relative Verschiebung zwischen den ferro- und ferrimagnetischen Verbindungen ergibt daher 0.2T und ist gegenüber der Größe des Hyperfeinfeldes vernachlässigbar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit Einbeziehung der genannten Größen die Struktur in Abb. 5.2.5 nicht verändert wird. Insbesondere verschieben sich die zur detaillierten Auswertung wichtigen Hyperfeinfelder an den k- und j-Plätzen nur vernachlässigbar.

5.2.4

Diskussion der Hyperfeinfelder

Die in Abb. 5.2.5 dargestellten Hyperfeinfelder an den verschiedenen Fe-Gitterplätzen sind in sehr guter Übereinstimmung mit Mößbauerdaten von Deppe /1987/ und in teilweise guter Übereinstimmung mit Daten von van Noort et al. /1985/, Fruchart et al. /1987/ sowie Dalmas de Reotier et al. /1985/. Für die kohlenstoffhaltige Probe wurden ebenfalls sehr ähnliche $B_{\text{HF}}(\text{Fe})$ -Werte aus KMR- und Mößbauerspektren ermittelt /Erdmann et al. 1989/.

Bevor nun aus diesen Daten die magnetischen Momente auf den einzelnen Gitterplätzen bestimmt werden, müssen die weitere Beiträge zum Hyperfeinfeld abgeschätzt werden, die die Ergebnisse verfälschen könnten. Die ermittelten Hyperfeinfelder sind - sieht man von einer kleinen Verschiebung zu höheren Werten durch das Lorentzfeld ab - durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung des Kerns mit polarisierten s-Rumpf- bzw. s-Leitungselektronen und möglicherweise einem dipolaren und Bahnbeitrag von polarisierten 3d-Elektronen erzeugt (Kap. 3.1). Vernachlässigt man den letzten, so schreibt sich das Hyperfeinfeld am Gitterplatz i:

$$B_{\text{HF, korr}} = A_{\text{Spin}}(i) \cdot \mu_{\text{Spin}}(i) + B_{\text{LEP}}(i) + N_{\text{Fe}}(i) \cdot \bar{B}_{\text{Tr, lnFe}} + N_{\text{SE}}(i) \cdot \bar{B}_{\text{Tr, lnSE}} \quad (5.2.1)$$

mit $N_{\text{Fe/SE}}(i)$ als Anzahl und $\bar{B}_{\text{Tr, lnFe/lnSE}}$ als Beitrag von einem der nächsten Fe- bzw. SE-Nachbarn.

Beiträge von den 4f-Nachbarn sollten in den $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen mit SE = Nd und Gd an den Hyperfeinfeldwerten der Gitterplätze j_2 , k_2 und k_1 als Verschiebung gegenüber den Werten der $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe beobachtbar sein. Über das Vorzeichen des Feldes bzw. der Versetzung an den jeweiligen Plätzen kann man keine definitive Aussage machen. Die Magnituden sollten sich dagegen mit den SE-Spinmomenten skalieren (Gl. 3.5), d.h. mit einem Faktor $|g_j - 1| \cdot J$ und an einem Gitterplatz in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ um einen Faktor 2.85 größer sein als an dem entsprechenden Platz in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. In den drei Legierungen ist an den B_{HF} -Werten der Gitterplätze k_1 und k_2 keine Änderung zu sehen, ebenfalls nicht an den $B_{\text{HF}}(j_1)$ -Werten in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. der $B_{\text{HF}}(j_2)$ -Werte in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Die Grenzen des Unsicherheitsintervalls von maximal 0.4T für die B_{HF} -Werte an den betrachteten Gitterplätzen in Abb. 5.2.5 können daher eine obere Grenze für das transferierte Feld in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ angegeben werden. Unterstützend für dieses Ergebnis sind ähnliche Betrachtungen des Hyperfeinfeldes an B-Kernen, die einen sehr kleinen transferierten Beitrag von 4f-Momenten ergeben (Kap. 5.3).

Die Messungen an Kernen von nichtmagnetischen B-, C- und Y-Atomen (s. Kap. 5.3 - 5.5) zeigen, daß hohe transferierte Hyperfeinfelder von Fe-Momenten existieren. Man kann daher auch an Fe-Kernorten solche Beiträge erwarten, zumal diese durch Messungen und Berechnungen in $\alpha\text{-Fe}$ /Stearns 1971a, 1971b; Duff und Das 1971, Das 1979/ gefunden wurden. Die transferierten Felder sind in $\alpha\text{-Fe}$ und anderen Verbindungen (z.B. $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{B}_{20}$: Sostarich et al. 1981) parallel zum Hyperfeinfeld gerichtet.

In $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ -Legierungen variieren die Fe-Hyperfeinfelder um etwa $\pm 3 \dots 4\text{T}$

um den Mittelwert von etwa 33.5T (Abb. 5.2.5). Während die mittleren Fe-Fe-Abstände für die Plätze näherungsweise gleich sind, gibt es Variationen von bis zu vier Fe- und zwei SE- bzw. B-Nachbarn in den Umgebungen (Abb. 2.2). Bei der Bestimmung transferierter Felder muß man beachten, daß sich bei Substitution eines Fe-Nachbarn durch einen Elektronendonator wie ein SE- oder B-Atom gleichzeitig das transferierte Feld und das magnetische Moment an dem betrachteten Gitterplatz verringern. Im folgenden werden zwei Modelle vorgestellt und diskutiert, die auf den Annahmen beruhen, daß entweder unterschiedliche transferierte Felder oder magnetische Momente für die Variation der Hyperfeinfelder verantwortlich sind.

Führt man die Differenz der B_{HF} -Werte an den Plätzen j_2 und k_2 von etwa 2.5T in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf die Reduktion von B_{Tr} durch die fehlenden zwei Fe-Nachbarn am k_2 -Platz zurück, so würde man für den c-Platz mit $N_{\text{nFe}} = 8$ ein um 5T verringertes Hyperfeinfeld erwarten. Dieser Wert ist etwas kleiner als die gesamte Variation $\Delta B_{\text{HF}}(\text{Fe})$ von 6.5T in dieser Probe. Die Hyperfeinfelder aufgrund der s-Rumpfelektronenpolarisation und der intraatomaren Leitungselektronenpolarisation (B_{LEP}) erreichen nach Subtraktion der transferierten Felder (1.25T pro nächsten Fe-Nachbar) etwa 22T (Tab. 5.2.3).

Fe-Platz	k_1	k_2	j_1	j_2	e	c
$ \tilde{B}_{\text{HF}}(\text{Fe}) / \text{T}$	22.2	22.5	22.0	22.5	20.3	21.0

Tab. 5.2.3: Fe-Hyperfeinfelder in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ an den verschiedenen Gitterplätzen nach Subtraktion der transferierten Felder von den in Abb. 5.2.5 angegebenen Werten.

Die so erhaltenen Felder liegen nahe dem Wert von 20.5T für $\alpha\text{-Fe}$, der aus theoretischen Rechnungen stammt /Duff und Das 1971/. Für die anderen Legierungen (bis auf $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) ergeben sich ähnliche Werte. Nach diesem Modell variiert auch das Spinmoment an den einzelnen Plätzen nur wenig, da dieses sowohl s-Rumpfelektronen als auch die s-Leitungselektronen polarisiert. Auf die Abschätzung des Spinmomentes wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Daß die magnetischen Momente umgebungsabhängig sind, ist ansatzweise an den Hyperfeinfeldwerten der k_1 -, j_1 - und e-Plätze mit 9 nächsten Fe-Nachbarn, aber unterschiedlicher Anzahl von nächsten SE- und B-Nachbarn zu erkennen (k_1 : 2SE, 1B; j_1 : 3SE; e: 2SE, 2B). Während die Hyperfeinfeldwerte von $\text{Fe}(k_1)$ - und $\text{Fe}(j_1)$ -Kernen nur wenig differieren, findet man in

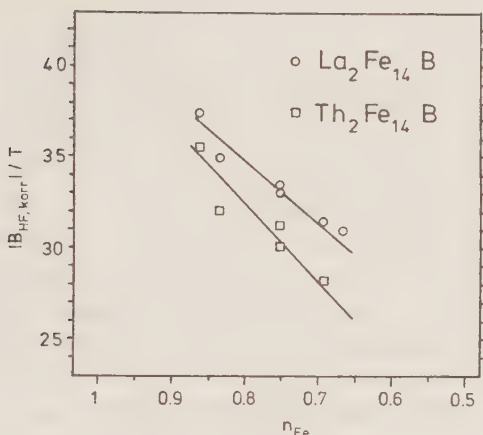


Abb. 5.2.6: Abhängigkeit der Hyperfeinfelder an Fe-Gitterplätzen von der relativen Anzahl n_{Fe} nächster Fe-Nachbarn.

den meisten Legierungen deutlich kleinere B_{HF} -Werte an den e-Plätzen. In Abb. 5.2.6 sind die Hyperfeinfelder an den verschiedenen Kernorten in $La_2Fe_{14}B$ und $Th_2Fe_{14}B$ in Abhängigkeit von der relativen Anzahl der nächsten Fe-Nachbarn

$$n_{Fe} = \frac{\text{Anzahl der Fe-Nachbarn}}{\text{Anzahl der Nachbarn}}$$

aufgetragen. Ein näherungsweise linearer Zusammenhang $B_{HF}(n_{Fe})$ ist für die Plätze erkennbar. Als Steigung der Geraden für die La-Verbindung ergibt sich 34T pro relative Anzahl der Fe-Nachbarn. Fe-Mößbauer Untersuchungen von Gubbens et al. /1978/ einer Vielzahl von Se_xFe_y -Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Fe-Umgebungen zeigen eine ähnliche Abhängigkeit $B_{HF}(n_{Fe})$. Nach den Autoren treten daher deutliche transferierte Felder nicht auf. Der Einfluß von SE auf das magnetische Moment der Fe-Atome ist viel stärker, wie an Plätzen erkennbar ist, wo die Anzahl der Fe-Nachbarn gleich ist, die der SE-Nachbarn aber variiert /Gubbens et al. 1978/. Aus der graphischen Darstellung in der genannten Arbeit kann man eine Steigung von 32T pro relative Anzahl der Fe- Nachbarn entnehmen, die mit dem aus Abb. 5.2.6 ermittelten Wert fast übereinstimmt. Es ist daher wahrscheinlich, daß in den Se_xFe_y - und den $Se_2Fe_{14}B$ -Verbindungen die SE-Atome bzw. (SE,B)-Atome in ähnlicher Weise lokal die Fe-Momente beeinflussen und die zitierten Ergebnisse auf die hier untersuchten Verbindungen übertragen werden können.

5.2.5

Magnetische Momente

Nach der Gegenüberstellung der beiden Modelle im vorangegangenen Abschnitt geben die in Abb. 5.2.5 dargestellten Hyperfeinfelder die magnetischen Fe-Momente an den jeweiligen Gitterplätzen in den einzelnen Legierungen wieder. In binären intermetallischen SE-Fe-Verbindungen wurde eine einfache Beziehung der Form $B_{\text{HF}}(\text{Fe}) = A_{\text{Fe}} \cdot \bar{\mu}_{\text{Fe}}$ zwischen den Fe-Momenten und Hyperfeinfeldern an Fe-Kernorten festgestellt mit einer mittleren Kopplungskonstanten $\bar{A}_{\text{Fe}}$ in einem engen Bereich um $14.8\text{T}/\mu_{\text{B}}$ /Gubbens et al. 1974, van Noort et al. 1985/. Für $\alpha\text{-Fe}$ ($B_{\text{HF}}(\text{Fe}) = 34\text{T}$, $\mu_{\text{Fe}} = 2.2\mu_{\text{B}}$) erhält man praktisch den gleichen Wert ($15\text{T}/\mu_{\text{B}}$) und in Fe-M-Legierungen (M = B, C, P, Si) ergibt sich ein etwas kleinerer Wert von $13.0\text{T}/\mu_{\text{B}}$ /Bernas et al. 1967/. Verfährt man bei den $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ -Legierungen mit nichtmagnetischen Seltenenerden in der gleichen Weise, so erhält man mit den in Abb. 5.2.5 und Tab. 2.1 angegebenen mittleren Fe-Momenten bzw. Hyperfeinfeldern mittlere Kopplungskonstanten von jeweils 15.6, 15.2, 15.7 bzw. $15.5\text{T}/\mu_{\text{B}}$ für SE = La, Ce, Lu bzw. Th. Die Werte liegen etwas über dem Wert in $\alpha\text{-Fe}$, aber in dem Bereich der Kopplungskonstanten in Fe-reichen SE-Fe-Verbindungen. In der folgenden Diskussion wird angenommen, daß die Kopplungskonstante wie in $\alpha\text{-Fe}$ für alle Plätze gelten soll, über mögliche Abweichungen von diesem Wert wird später diskutiert. Mit diesem Wert ($15\text{T}/\mu_{\text{B}}$) erhält man in den verschiedenen Legierungen magnetische Fe-Momente (Abb. 5.2.5) in einem Bereich von $1.8\mu_{\text{B}}$ (in $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $1.65\mu_{\text{B}}$) bis etwa $2.6\mu_{\text{B}}$.

Zwischen den Ergebnissen der Neutronenstreuungsmessung an $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei 4.2K /Givord et al. 1985/ und den hier ermittelten Werten für $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ findet man bei den meisten Plätzen eine gute Übereinstimmung (Tab. 5.2.4).

	k_1	k_2	j_1	j_2	e	c
KMR:	2.25	2.33	2.22	2.50	2.10	2.06
NS:	2.25	2.25	2.40	2.80	2.15	1.95
Theorie: (1)	2.16	2.47	2.50	3.08	1.80	1.60
(2)	2.40	2.40	2.33	2.61	2.41	2.49

Tab. 5.2.4: Vergleich der aus KMR-Messungen an $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ermittelten magnetischen Momente mit Literaturdaten aus Neutronenstreuungsmessungen (NS) an einem $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristall bei 4.2 K von Givord et al. 1985/ und Bandstrukturrechnungen von (1) Gu und Chin /1987/ für $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und (2) Szunapur und Szunapur /1985/ für $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Die Werte sind in μ_{B} angegeben.

An den j-Plätzen sind die von Givord et al. ermittelten magnetischen Momente jedoch deutlich höher. Theoretische Berechnungen der magnetischen Spinmomente in $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ von Gu und Ching /1987/ geben die Zuordnung der Gitterplätze wieder, der Wertebereich ist jedoch deutlich größer. $\mu(j_2)$ ist ähnlich hoch wie das aus Streumessungen, aber höher als das in dieser Arbeit ermittelte.

An der Abhängigkeit der magnetischen Fe-Momente von der SE-Atomsorte bzw. von der Metalloidsorte (B oder C) sind mehrere Effekte erkennbar, die im Folgenden aufgezeigt und diskutiert werden sollen. Dabei dienen die näherungsweise gleichen magnetischen Momente in den Verbindungen der chemisch ähnlichen Seltenenerden La, Nd und Gd als Referenz.

Mit dem Einbau von Ce, Th und C in das $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ -Gitter werden zusätzliche Ladungen in die elektronische Struktur transferiert. Nach spinpolarisierten Rechnungen für $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /Gu und Ching 1987/, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /Ching und Gu 1987/ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /Szunapur und Szunapur 1985/ ist das 3d-Majoritätsband fast vollständig gefüllt. Bei zusätzlichem Elektronentransfer in das 3d-Band werden daher im wesentlichen Zustände im Minoritätsband besetzt und es verringert sich das mittlere magnetische Moment der Legierung. Näherungsweise läßt die Anzahl der zusätzlich transferierten Elektronen pro Ce-, Th- oder C-Atom abschätzen, wenn man annimmt, daß die Bandstruktur von $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ erhalten bleibt (Rigid-Band-Modell). Die Erniedrigung des mittleren magnetischen Momentes pro Formeleinheit von $31.9\mu_{\text{B}}$ (SE = La) um etwa $2\mu_{\text{B}}$ auf $29.8\mu_{\text{B}}$ (SE = Ce) und $29.7\mu_{\text{B}}$ (SE = Th) bzw. um $0.8\mu_{\text{B}}$ auf $31.1\mu_{\text{B}}$ für die kohlenstoffhaltige Probe wird, wenn sie allein durch Elektronentransfer in das 3d-Minoritätsband erfolgt, von 2 bzw. 0.8 Elektronen hervorgerufen. Dies bedeutet, daß Ce- und Th-Atome ein Elektron mehr abgeben als La-Atome und C-Atome 0.8 Elektronen mehr als B-Atome. Diese Größe des zusätzlichen Elektronentransfers von C-Atomen wurde auch von Deppe et al. /1988/ in $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}(\text{B,C})$ -Verbindungen berechnet. Die ermittelte Differenz zwischen B- und C-Atom entspricht den Werten von 0.5 - 1, die in amorphen Fe-B-C-Verbindungen gefunden wurde /Luborsky 1980/.

Es können aber auch lokale Effekte wie die Hybridisierung von s- und p-mit d-Elektronen die magnetischen Momente verringern. Bezüglich der $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe verschieben sich die magnetischen Momente an den einzelnen Gitterplätzen um die in Tab. 5.2.5 angegebenen prozentualen Werte.

Gitterplatz	k_1	k_2	j_1	j_2	e	c
N_{SE}	2	2	3	2	2	4
N_M	1	-	-	-	2	-
$Ce_2Fe_{14}B$	7	7	7	6	-	-
$Th_2Fe_{14}B$	8	6	10	5	5	-
$Gd_2Fe_{14}C$	4	2	2	≈ 0	≥ 3	-

Tab. 5.2.5: Prozentuale Verschiebungen der magnetischen Fe-Momente an den Gitterplätzen in den Legierungen $Ce_2Fe_{14}B$, $Th_2Fe_{14}B$ und $Gd_2Fe_{14}C$ gegenüber den Werten in $La_2Fe_{14}B$ (vgl. Abb. 5.2.7). N_{SE} und N_M gibt die Anzahl der nächsten SE- bzw. Metalloidnachbarn an.

In der Ce-Probe ist praktisch keine differenzierte Veränderung an den einzelnen Plätzen zu beobachten. Dagegen tritt am j_1 -Platz in der Th-Probe mit 10% eine etwas stärkere Absenkung des Momentes auf als an den anderen Plätzen, was in dem lokalen Modell durch den weiteren SE-Nachbarn hervorgerufen wird. Deutlichere Verschiebungen sollten am c-Platz beobachtbar sein, weil hier 4 SE-Nachbarn auftreten. Diese Resonanzen konnten in KMR-Spektren wegen der Überlappung mit ^{11}B -Signalen nicht entdeckt werden.

Die Veränderungen der magnetischen Momente in der kohlenstoffhaltigen Probe gegenüber denen in $La_2Fe_{14}B$ sind ebenfalls in Tab. 5.2.5 angegeben. Um Fehler durch Vernachlässigung der Lorentzfelder auszuschließen, wurden auch die Verschiebungen bezüglich der Werte in der $Gd_2Fe_{14}B$ -Verbindung berechnet. Bis auf den j_2 -Platz sind allerdings keine Abweichungen feststellbar. Durch die größere Variation in der Anzahl der C-Nachbarn (0,1,2) sind die platzabhängigen Erniedrigungen etwas deutlicher, nämlich bis 2% für Plätze ohne C-Nachbarn und 4% für den k_1 -Platz mit einem C-Nachbarn. Am e-Platz mit zwei C-Nachbarn beträgt die Verschiebung 3%.

Diesen Ergebnissen zufolge hat der Elektronentransfer teilweise lokalen Charakter, so daß sich die anfangs gemachte Annahmen über die Abhängigkeit des Fe-Momentes von der lokalen Umgebung bestätigen.

Zum Abschluß der Betrachtungen über das Verhalten der Hyperfeinfelder bzw. magnetischen Momente an den verschiedenen Fe-Plätzen soll noch der Einfluß kleinerer Fe-Fe-Abstände durch Kontraktionen des Gitters diskutiert werden. In Kap. 2 wurde schon erwähnt, daß die Fe-Fe-Austauschwechselwirkung bei Fe-Fe-Abständen unter 0.25nm negativ wird. Dies sollte auch Auswirkung

gen auf die magnetischen Momente haben und daher in einem Spektrum zu sehen sein. Während sich in den B-Verbindungen mit SE = La, Nd, Gd und Th die Gitterkonstanten nur wenig verändern ($\Delta a/a \approx 0.8\%$, $\Delta c/c \approx 2\%$) treten Änderungen von $\Delta c/c = 2.3\%$ für $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. 3.7% für $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gegenüber der La-Verbindung auf.

Nach Abb. 2.1 verringern die kleineren Seltenenerden im wesentlichen die Abstände zu den Fe(c)-Nachbarn, weil sich diese auf der gleichen Ebene ($z = 0, 1/2$) befinden. Etwas weniger beeinflusst werden die Abstände zu Fe(e)-Nachbarn und praktisch unbeeinflusst sind die j_2 -Plätze in den Fe-Blöcken zwischen den Ebenen bei $z = 0$ und $z = 1/2$. Aus Neutronenstreuemessungen von Herbst und Yelon /1986a/ kann man ableiten, daß für $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die Unterschiede zu den Abständen in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nicht gravierend sind. Die Mittelwerte $\bar{d}_{\text{Fe-Fe}}$ an den einzelnen Plätzen liegen deutlich über 0.25nm am 4c-Platz bei 0.252nm , während in $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ am 4c-Platz die Fe-Nachbarn im Mittel 0.246nm entfernt sind. An diesen Platz tritt auch eine drastische Reduktion des magnetischen Momentes auf, während das Moment am j_2 -Platz nur geringfügig gegenüber den Werten in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ abnimmt (Abb. 5.2.5). Der größere Variationsbereich der Hyperfeinfelder bzw. magnetischen Momente in dieser Probe hat damit wahrscheinlich seine Ursache in der Kontraktion der nächsten Nachbarabstände entlang der c-Achse, die für Plätze auf bzw. unmittelbar unterhalb und oberhalb der Ebenen bei $z = 0$ und $z = 1/2$ besonders deutlich ist.

Die nach dem Modell vernachlässigbarer transferierter Beiträge zum Hyperfeinfeld erhaltenen magnetischen Momente lassen sich ziemlich zwanglos in das Bild eines hauptsächlich lokalen Transfers von Elektronen der Donatoren SE oder M in das 3d-Band einordnen. Dabei werden die deutlichen lokalen Variationen der Momente auch von Neutronenstreuemessungen und Bandstrukturrechnungen näherungsweise bestätigt.

Nach dem Modell der hohen transferierten Felder sind große Variationen der lokalen Fe-Momente nicht zu erwarten, da die ermittelten B_{HF} -Werte sehr ähnlich sind (Tab. 5.2.3). Mit dem Hyperfeinfeld in $\alpha\text{-Fe}$ von 20.5T , das von polarisierten s-Rumpfelektronen und s-Leitungselektronen erzeugt wird (s. Kap. 5.3.4) und einem Spinnmoment von $2.2\mu_{\text{B}}$ ergibt sich eine Kopplungskonstante von $A_{\text{Spin}} = 9.3\text{T}/\mu_{\text{B}}$. Übernimmt man diesen Wert für $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, so erhält man mit den in Tab. 5.2.3 angegebenen Hyperfeinfeldern Fe-Momente im Bereich von $2.2\mu_{\text{B}}$ (für $\mu_{\text{Fe}}(\text{e})$) bis $2.4\mu_{\text{B}}$ (für $\mu_{\text{Fe}}(j_2, k_2)$). Diese Werte liegen in dem Bereich der aus Neutronenstreuemessungen und Bandstrukturmessungen erhaltenen Werte (Tab. 5.2.3), die Variation ist aber viel kleiner.

Größere Unterschiede auch an den Plätzen k_2 und j_2 würde man natürlich erhalten, wenn man den Wert $B_{\text{Tr,InFe}}$ etwas kleiner annimmt, die Unsicherheit in den berechneten Momenten wird dabei allerdings größer.

5.2.6 Bemerkungen zur Bestimmung der magnetischen Momente

Während die Hyperfeinfelder von polarisierten Rumpf- und Leitungselektronen an den verschiedenen Gitterplätzen recht gut bestimmt werden können, erscheint die Berechnung der magnetischen Momente mit einer für alle Plätze gültigen Kopplungskonstanten zunächst einmal unsicher. Die magnetokristalline Anisotropie des Fe-Untergitters (Tab. 2.1) und Mößbauermessungen an ausgerichteten magnetisch gesättigten Pulverproben von $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /Fruchart et al. 1987/, die eine Anisotropie des mittleren Hyperfeinfeldes von 2% zeigen, deuten die Existenz von kleinen Bahnmomenten ($\lesssim 0.1\mu_B$, Coey 1986) an. Wegen der komplizierten Kristallstruktur können diese an den Gitterplätzen unterschiedlich sein. Die Vernachlässigung eines Bahnbeitrages kann daher bei der großen Kopplungskonstanten A_{Bahn} von etwa $65\text{T}/\mu_B$ /Burlet et al. 1986/ bei der hier durchgeführten Bestimmung der magnetischen Momente zu Ungenauigkeiten führen. Die wirklichen Magnituden der magnetischen Momente an den einzelnen Gitterplätzen weichen von den in Abb. 5.2.5 angegebenen Werten möglicherweise etwas ab. Andererseits paßt die Abstufung der magnetischen Momente ($\mu(j_2) > \dots > \mu(c)$), die zunächst nur aus Literaturdaten (Mößbauermessungen an $\text{SE}_{\text{x}}\text{Fe}_{\text{y}}$ -Legierungen, Neutronenstreuungsmessungen, Bandstrukturrechnungen) übernommen und dann indirekt mit einer Analyse der Linienform der Resonanzen von den einzelnen Plätzen näherungsweise bestätigt wurde, auch in das Schema einer Vielzahl intermetallischer Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Kristallstrukturen. Beim relativen Vergleich der magnetischen Momente an den einzelnen Gitterplätzen in den isomorphen Legierungen können daher keine großen Ungenauigkeiten auftreten.

5.3

Bor-Spektren

Besonderes Gewicht wurde bei den Untersuchungen auf die Hyperfeinfeldverteilungen an Bor-Kernen gelegt, weil B-Atome nur einen kristallographisch äquivalenten Gitterplatz in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Struktur besetzen, das hohe gyromagnetische Verhältnis von Bor-Kernen eine gute Auflösung der verschiedenen Beiträge zum Hyperfeinfeld verspricht, zwei Isotope (^{10}B und ^{11}B) existieren mit deutlich verschiedenen gyromagnetischen Verhältnissen ($\gamma(^{10}\text{B})/2\pi = 4.575\text{MHz/T}$, $\gamma(^{11}\text{B})/2\pi = 13.66\text{MHz/T}$) und an beiden Kernen elektrische Wechselwirkungen gemessen werden können.

5.3.1

Allgemeine Betrachtungen

Bor-Atome mit einer Elektronenstruktur $[\text{He}]2s^22p^1$ im freien Atom sind in Legierungen nichtmagnetisch, sodaß am Kernort von den magnetischen Momenten in der Umgebung durch die Polarisation von s-Leitungselektronen nur ein transferiertes Feld B_{Tr} , ein Dipolfeld B_{Dip} und ein Lorentzfeld B_{Lor} zum Hyperfeinfeld (Gl. 3.1) beitragen. Die Hyperfeinfeldwerte liegen abhängig von der Legierung im Bereich von etwa 1 bis 6T, so daß Beiträge von Dipolfeldern und Lorentzfeldern deutlich hervortreten.

In eisenhaltigen Legierungen mit axialer Anisotropie überlagern sich stets ^{11}B - und ^{57}Fe -Signal und im Falle von $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auch noch ^{89}Y -Signale. Um genauere Kenntnis über die Bor-Hyperfeinfeldverteilungen zu erlangen, mußten hier ^{10}B -Spektren bestimmt werden, die unbeeinflußt von anderen Resonanzen sind. In Falle von $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ konnten die sehr kleinen ^{10}B -Signale nicht mit der ausreichenden Genauigkeit gemessen werden, hier muß eine leichte Verfälschung des ^{11}B -Spektrums durch Überlagerung von ^{57}Fe -Signalen hingenommen werden. Der Frequenzbereich der ^{11}B -Spektren von den beiden untersuchten Fe-Legierungen mit planarer Anisotropie $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ liegt oberhalb der Fe-Resonanzen, es wurde daher auf die ^{10}B -Messungen verzichtet.

In Co-Legierungen tritt keine Überlagerung von ^{11}B - mit ^{59}Co -Signalen auf, weil diese erst bei hohen Frequenzen ($\geq 70\text{MHz}$, Kap. 5.6) erscheinen.

Zur Auswertung der Spektren ist es unumgänglich, das Vorzeichen des Hyperfeinfeldes am B-Kernort zu kennen. Die Messungen dazu werden im Kap. 5.3.2 vorgestellt.

In den nächsten Abschnitten werden die Spektren präsentiert und analysiert, wobei nach der Übergangsmetallsorte und der magnetischen Struktur gegliedert ist.

Zunächst werden die Messungen an uniaxialen Verbindungen mit nichtmagnetischen Seltenenerden Y, La, Ce, Lu, Th behandelt, um Einflüsse des Fe-Untergitters zu studieren. Beiträge von SE-Momenten sollten am besten an der Probe mit der gleichen Richtung der leichten Achse zu erkennen sein, es folgen daher die Messungen an $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Bei der letztgenannten Probe konnte wegen der extrem kleinen Signalamplitude nur die Position des Maximums des ^{11}B -Signals bestimmt werden.

Ganz andere Spektrenformen wurden von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - und $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben mit planarer Anisotropie erhalten. Dies ist der deutlichste Hinweis darauf, daß B-Spektren von 2-14-1-Legierungen zumindest in ihrer Form die magnetische Domänenstruktur reflektieren.

Am Ende des Abschnitts werden noch die Messungen an den Legierungen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit aus der c-Achse ausgelenkter leichter Richtung interpretiert.

^{11}B -Spektren von Co-haltigen Verbindungen konnten nur für die Legierungen mit SE = Y, La, Sm und Gd bestimmt werden. Gemeinsam ist allen Legierungen die planare Anisotropie, Unterschiede in den Spektren werden durch die nichtmagnetischen Seltenenerden Y und La, oder Seltenenerden mit kleinem bzw. großem magnetischen Moment (Sm bzw. Gd) hervorgerufen. Speziell bei den Co-haltigen Verbindungen wäre es wünschenswert, weitere Proben mit anderen magnetischen Strukturen zu untersuchen, um deren Einfluß auf die Spektren zu bestimmen und die abgeleiteten Ergebnisse zu erhärten. Die Suche nach B-Resonanzen mit um bis zu 100fach erhöhter Anzahl der Additionen brachte keinen Erfolg, in $\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ und $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ wurden keine eindeutigen B-Signale festgestellt und auch in der Literatur gibt es keine Angaben darüber. Im Gegensatz dazu lassen sich ^{59}Co -Signale gut beobachten /Kapusta et al. 1986/. Diese Diskrepanz könnte ihre Ursache darin haben, daß diese Signale wegen der höheren Frequenzen ($\gtrsim 50\text{MHz}$) und Hyperfeinfeldern ($\gtrsim 5\text{T}$) naturgemäß größer sind und B-Signale durch schnelle Relaxation in den Wänden zusätzlich gedämpft werden.

Bis auf die $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - und $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen wurden alle B-Spektren mit mehreren Impulsabständen τ gemessen. Einerseits dient dies zur Unterstützung der Annahmen, daß die Reste von ^{11}B -Signalen bei großem τ die Positionen der Fe-Signale nicht verfälschen, andererseits können aus dem Vergleich von Spektren mit kurzen und langen τ Rückschlüsse auf Bereiche ihrer Entstehung gezogen werden. Um domänenwandspezifische Effekte zu studieren, ist es günstiger, die Spektren bei kurzem τ zu betrachten, da hier die transversale Relaxation die Form noch nicht stark verändert hat.

Bei großem τ sind dagegen Signale aus den inneren Wandbereichen im allgemeinen zum größten Teil relaxiert und man beobachtet im wesentlichen Signalbeiträge von den Rändern der Wände.

Die Untersuchungen zielen primär darauf ab, die Form der Spektren durch die anisotropen Hyperfeinfeldbeiträge (Dipolfelder, Lorentzfelder) zu erklären und damit den Einfluß der magnetischen Struktur zu untersuchen. In dem nächsten Schritt wird dann versucht, die Signale bei verschiedenen Frequenzen Wandbereichen zuzuordnen. Danach werden die Magnituden der transferierten Felder und daraus die Kopplungskonstanten an die magnetischen Fe-, Co- und SE-Momente bestimmt. Erst diese Größe ist für einen Vergleich mit B-Resonanzen in anderen intermetallischen Legierungen geeignet (Kap. 6).

5.3.2 Bestimmung des Hyperfeinfeldvorzeichens

Zur Bestimmung der Richtung des Hyperfeinfeldes (parallel oder antiparallel zur Magnetisierung) mißt man die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Amplitude des externen Magnetfeldes B_{ext} (vgl. Gl. 3.1). Diese Experimente müssen an ausgerichteten Proben durchgeführt werden, weil sonst durch die bezüglich der Richtung von B_{ext} statistisch verteilten Richtungen der magnetischen Momente eine Linienverbreiterung durch Dipolfelder auftritt.

Die Messungen wurden an einer $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe bei 15K und an einer Fe_2B -Probe ausgeführt. In der tetragonalen Kristallstruktur von Fe_2B besetzt B nur einen Gitterplatz (s. Kap. 6) und bei Raumtemperatur zeigt die Probe planare Anisotropie /Iga et al. 1966/, d.h. die leichte Achse der Magnetisierung liegt in der (001)-Ebene.

Die Magnetisierungskurven der beiden orientierten Proben (Abb. 5.3.1) zeigen, daß zur Sättigung eine Feldstärke von etwa 640kA/m entsprechend 0.8T notwendig ist.

In Abb. 5.3.2 sind die KMR-Messungen dargestellt. Für beide Proben nimmt die mittlere Resonanzfrequenz $\bar{\nu}$ mit zunehmendem externen Magnetfeld B_{ext} ab. Dies zeigt eindeutig, daß in den beiden Kristallstrukturen das transferierte Hyperfeinfeld negativ, d.h. antiparallel zur Magnetisierung, gerichtet ist.

In hohen Feldern ist die Steigung der Funktion $\bar{\nu}(B_{\text{ext}})$ durch das gyromagnetische Verhältnis bestimmt, was für die Messung an Fe_2B zutrifft. Die schwache Abhängigkeit im Bereich niedriger Felder wird durch Entmagnetisierungsfelder hervorgerufen, die dem externen Feld entgegengesetzt gerichtet sind und dieses kompensieren /Gossard et al. 1965/. Erst wenn

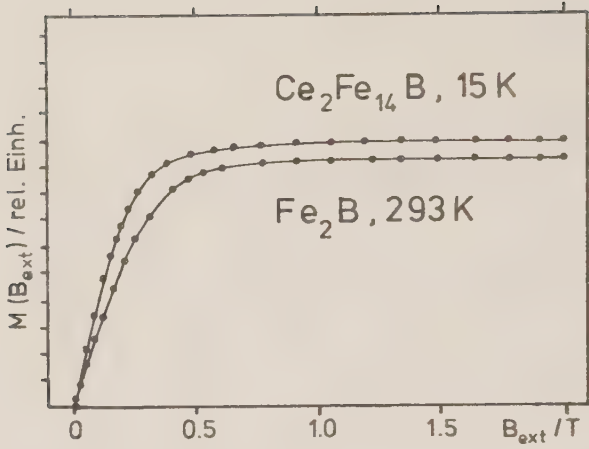


Abb. 5.3.1: Magnetisierungskurve ausgerichteter Pulverproben von $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und Fe_2B . Bei den angegebenen Temperaturen wurden die Messungen zur Bestimmung des Hyperfeinfeldvorzeichens am B-Kernort durchgeführt.

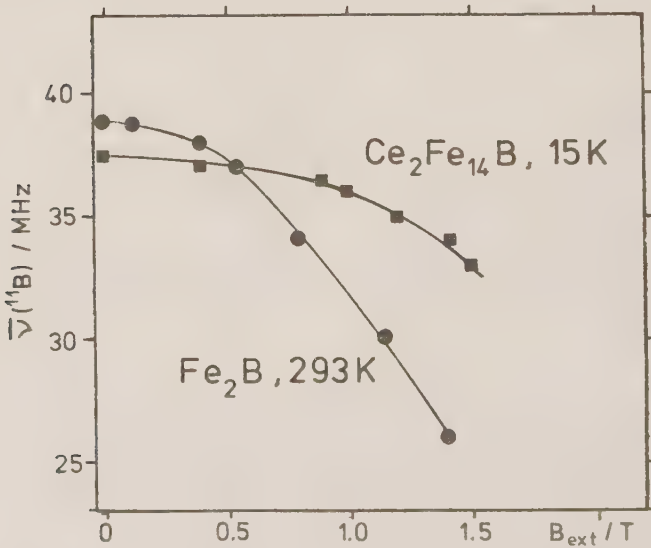


Abb. 5.3.2: Mittlere Resonanzfrequenz $\bar{\nu}(^{11}\text{B})$ in Abhängigkeit vom extern angelegten Feld B_{ext} .

$B_{\text{ext}} > B_{\text{Ent}}$ ist, beobachtet man eine eindeutige Verschiebung. Bei kugelförmigen Teilchen hat das Entmagnetisierungsfeld für beide Verbindungen die gleiche Größe (etwa 0.5T). Etwa bei dieser Feldstärke ist im Falle von Fe_2B ein linearer Zusammenhang $\nu \sim \gamma \cdot B_{\text{ext}}$ zu erkennen, während bei $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dieses Verhalten nicht sichtbar wird. Der Grund könnte sein, daß beim Mörsern der $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe von Hand durch unterschiedliche Formen der polykristallinen Körner Variationen des Entmagnetisierungsfeldes auftreten oder noch einige stark gepinnte Domänenwände existieren, aus denen die Kernsignale stammen. Die lineare Abhängigkeit sollte dann erst bei höheren Feldern deutlich werden.

5.3.3 Fe-Verbindungen mit leichter Richtung parallel zur c-Achse

Die B-Spektren der Verbindungen mit den nichtmagnetischen Seltenenerden Y, La, Ce, Lu und Th bzw. der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - und $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe sind in den Abbn. 5.3.3a bis g für verschiedene Impulsabstände τ dargestellt. Bis auf die Verbindung mit Y sind deutliche Unterschiede zwischen den Spektren für die verschiedenen τ zu erkennen. Diese Effekte sind auf die transversale Relaxation zurückzuführen und werden in Kap. 5.7 (Relaxation) behandelt. Für $\tau = 20\mu\text{s}$ erkennt man über dem gesamten Frequenzintervall hohe Signalintensitäten, die allerdings bei längeren Impulsabständen eine frequenzabhängige Reduktion zeigen. Bei sehr großen τ ist im wesentlichen im tiefen Frequenzbereich ein intensives Signal zu sehen und ein schwaches Signal im hohen Frequenzbereich.

In den nächsten Abschnitten werden diese Ergebnisse zunächst mit Hilfe der Dipolfelder in Domänenwänden interpretiert und die daraus gewonnene Vorstellung mit Meßergebnissen der Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Frequenz verglichen. Daraus ergibt sich dann die Möglichkeit, das reine transferierte Feld an den B-Kernen in Abhängigkeit von der Legierung zu bestimmen.

i) Analyse der Spektren mit Dipolfeldern

Obwohl B-Atome nur einen Gitterplatz besetzen, variiert das Hyperfeinfeld in den Legierungen mit nichtmagnetischen Seltenenerden um mehr als 1T, in der Gd-haltigen Verbindung sogar um etwa 2.3T. Es liegt nahe, diese Variation im wesentlichen der Anisotropie des Dipolfeldes zuzuschreiben. Die Werte wurden für Wandbreiten von 5nm und 10nm mit den schon im Kapitel 5.2.2 beschriebenen Annahmen über die Wandstruktur und die Größe der magnetischen Momente berechnet. In Abb. 5.3.4 ist die Abhängigkeit des Dipolfeldes von der Position der B-Kerne in den Domänenwänden mit Wandnormalen $e_s \parallel [010]$ bzw. $[110]$ dargestellt. Die Frequenzverschiebung für

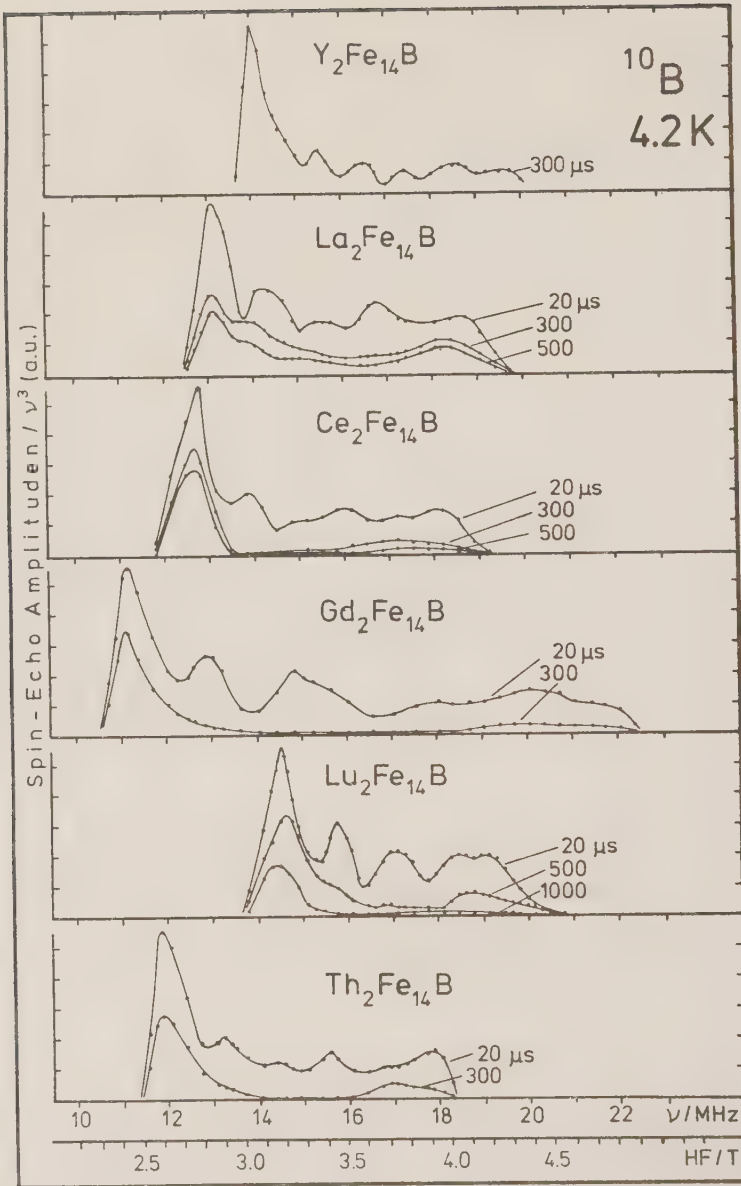


Abb. 5.3.3: ^{10}B -Spin-Echo-Spektren in Legierungen mit nichtmagnetischen SE Y, La, Ce, Lu und Th (a bis e) und magnetischen SE Gd bei 4.2 K und verschiedenen Impulsabständen τ .

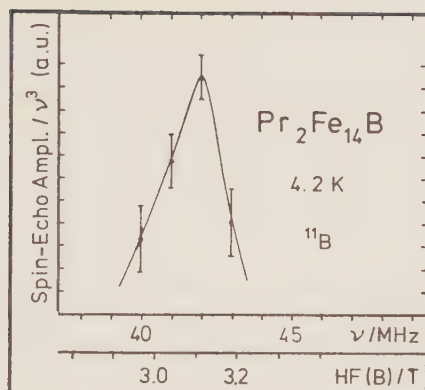


Abb. 5.3.3 (Fortsetzung): ^{11}B -Spin-Echo-Spektrum von $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei 4.2K. Durch die extrem kleinen Signalamplituden konnte nur das Maximum bestimmt werden.

^{10}B -Kerne ist ebenfalls angegeben. Man erkennt wie schon im Falle von Dipolfeldern an Fe-Kernen, daß die antiparallel zum Fe-Untergitter ausgerichteten Gd-Momente das Dipolfeld betragsmäßig verstärken. Umgekehrt wird im Falle von $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ das resultierende Dipolfeld an B-Kernorten verkleinert. Sowohl die Breite der Domänenwand als auch die Richtung der Wandnormalen haben keinen großen Einfluß auf die gesamte Variation, es ergeben sich Werte für $\Delta B_{\text{Dip,ber}}$ von 1.1 bis 1.2T bzw. 2.1 bis 2.3T für $\mu_{\text{SE}} = 0$ bzw. $\mu_{\text{SE}} = \mu_{\text{Gd}}$.

Zum quantitativen Vergleich wird die Breite $\Delta B_{\text{HF,exp}}$ der Spektren definiert als die Differenz der Hyperfeinfeldwerte der Maxima im unteren und oberen Bereich bzw. der Position der Schulter im oberen Bereich des Spektrums. Damit ergeben sich Werte zwischen $\Delta B_{\text{HF,exp}} = 1.1$ und 1.3T bei Legierungen mit nichtmagnetischen SE und $\Delta B_{\text{HF,exp}} = 2.4\text{T}$ im Falle von $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Abb. 5.3.3), die mit den berechneten recht gut übereinstimmen. Die gesamte Breite einer Hyperfeinfeldverteilung ist mit 1.5T im Falle $\mu_{\text{SE}} = 0$ und 2.6T für $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ etwas größer.

Das Modell, die starke Verbreiterung der B-Spektren im wesentlichen anisotropen Dipolfeldern in den Wänden zuzuschreiben, scheint nach diesen Betrachtungen vernünftig zu sein. Im weiteren werden nun die Hyperfeinfeldern in den Zentren bzw. an den Rändern der Domänenwände bestimmt. Nach Abb. 5.3.4 sind Resonanzen aus der Wandmitte bei den höchsten Frequenzen zu erwarten, Signale aus dem Randbereich treten dagegen im niederfrequenten Bereich des Spektrums auf, man kann sie mit dem dort auftretenden intensi-

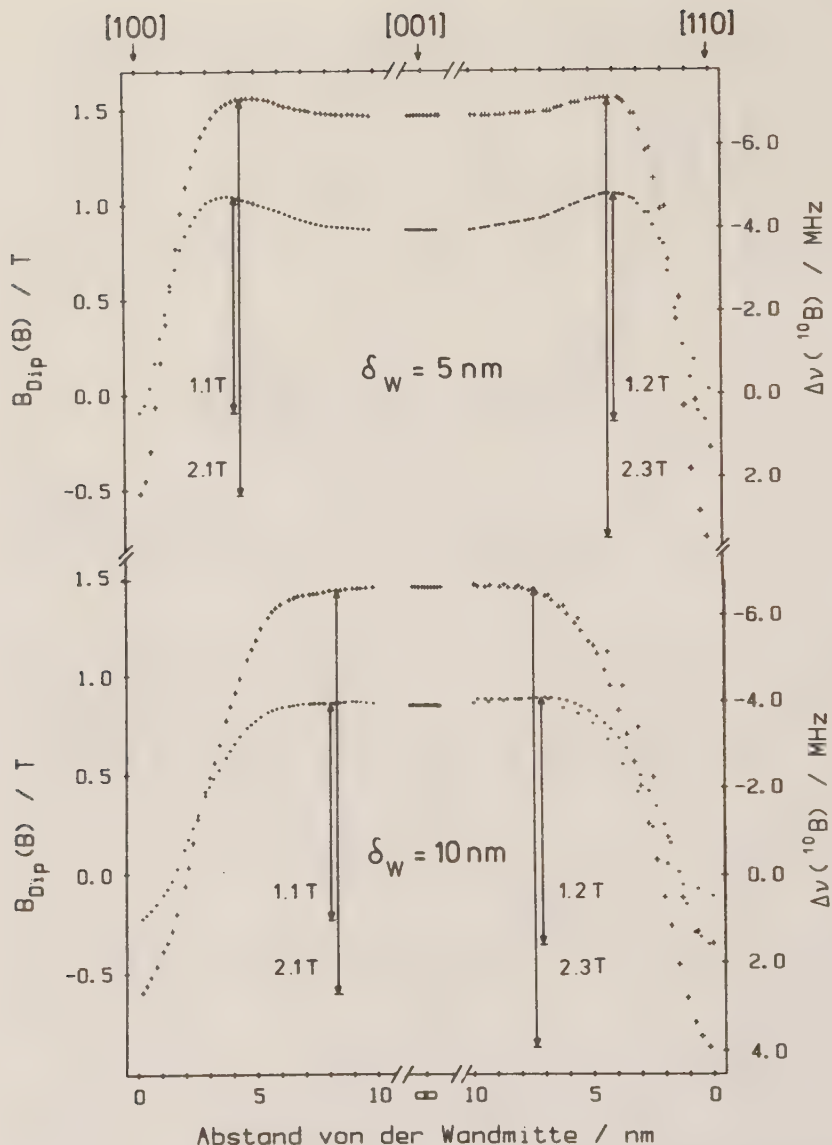


Abb. 5.3.4: Dipolfelder an B-Kernorten in 180° -Wänden in $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen mit axialer Anisotropie für zwei verschiedene Richtungen der Wandnormalen ($\mathbf{e}_\xi \parallel [010]$ bzw. $[\bar{1}10]$) und Wandbreiten δ_w (5 nm bzw. 10 nm). Die Punkte bezeichnen Dipolfelder vom Fe-Untergitter, die Kreuze Dipolfelder vom Fe- und Gd-Untergitter. Jeder Wert entspricht einer inäquivalenten Position in der Wand.

ven Signal identifizieren. Dieses Ergebnis wird durch zwei weitere Beobachtungen unterstützt. Bei langen Impulsabständen nimmt die Signalintensität im untersten Frequenzbereich weniger stark ab, weil Kernsignale aus den Randbereichen deutlich langsamer relaxieren (Kap. 5.7). Es gibt außerdem eine frequenzabhängige optimale B_1 -Feldstärke: in der Gd-Probe wurde bei 60MHz etwa 0.04mT eingestellt und bei 33.2MHz 0.4mT. Unter der Annahme, daß die 0.5 μ s-Impulse die B-Kernmagnetisierung um 90⁰ drehen, ergeben sich Werte $\eta(60\text{MHz}) = 1800$ bzw. $\eta(33.2\text{MHz}) = 180$, wobei berücksichtigt ist, daß bei der Drehung nur die Hälfte der gemessenen B_1 -Feldstärke wirksam ist. /Farrar und Becker 1971/. Für die Hyperfeinfelder an B-Kernen im Zentral- bzw. Randbereich der Wände ergeben sich für die beiden betrachteten Fälle $e_\xi \parallel [010]$ bzw. $[110]$ die in Tabelle 5.3.1 angegebenen Werte.

SE	Y	La	Ce	Lu	Th	Gd
$e_\xi \parallel [010]: B_{\text{HF}}(\xi=0)$	4.26	4.08	3.90	4.15	3.90	4.70
$e_\xi \parallel [110]: B_{\text{HF}}(\xi=0)$	4.26/ 4.00	4.08/ 3.90	3.90/ 3.70	4.15/ 3.90	3.90/ 3.65	4.70/ 4.20
$B_{\text{HF}}(\xi=\infty)$	3.06	2.80	2.70	3.13	2.60	2.40

Tab. 5.3.1: Hyperfeinfelder an B-Kernorten in der Wandmitte für die Fälle $e_\xi \parallel [010]$ und $e_\xi \parallel [110]$ bzw. in der Domäne für verschiedene $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen mit uniaxialer Anisotropie.

Zum Ende der Analyse soll noch auf die Form der B-Spektren bei kurzen Impulsabständen eingegangen werden. In den Verbindungen mit SE = Y, Ce und Th sind jeweils 6 Maxima zu erkennen, die einen mittleren Abstand von etwa 0.26T aufweisen. Im Falle von $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zeigt das ¹⁰B-Spektrum nur 5 Peaks, wobei man allerdings bei einer Frequenz von 17.6MHz noch einen weiteren Peak vermuten kann. Damit beträgt auch hier der mittlere Abstand 0.26T. Wesentliche Ursache der charakteristischen Struktur sind wahrscheinlich nur geringe Variationen der Wandparameter wie Breite, Lage der Wandnormalen und Ebene der Wandmitte. In einem solchen Fall variieren die Dipolfelder an gleichen Positionen auf der Wandnormalen nur geringfügig und aufgrund der dünnen Wände mit hohen Werten der Steigung $\frac{dB_{\text{Dip}}(B)}{d\xi}$ im Zentral- und mittleren Bereich (Abb. 5.3.4) erhält man separierte Peaks. An den Abbn. 5.3.4 ist zu erkennen, daß es in einer Wand mit 5nm Breite nur etwa 12 bis 14 bezüglich des Dipolfeldes inäquivalente B-Positionen gibt, bei einer Wandbreite von 10nm sind es entsprechend doppelt so viel. Wenn die Wände in $[110]$ -Richtung orientiert sind, reduziert sich die Anzahl auf etwa die Hälfte, da an jeweils zwei B-Kernen näherungsweise das

gleiche Dipolfeld existiert (Abb. 5.3.4). Variationen der Wandparameter führen zur Verbreiterung und Überlappung der Einzellinien und im Falle breiter Wände zum Verschwinden der Struktur. Der diffuse Untergrund könnte von Wänden dieser Art stammen, während die deutlichen Peaks Resonanzen aus dünnen Wänden mit sehr ähnlichen Parametern wiedergeben.

Das ^{10}B -Spektrum in $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist ebenfalls strukturiert, hier treten allerdings nur 5 Peaks mit dem gleichen mittleren Abstand wie in den anderen Verbindungen auf. Dies könnte auf eine geringere Breite der Wände mit entsprechend höheren Werten $dB_{\text{Dip}}(B)/d\xi$ hinweisen.

Das ^{10}B -Spektrum von $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zeigt aufgrund der anderen Abhängigkeit $B_{\text{Dip}}(\xi)$ eine andere Struktur. Diese ist unregelmäßiger, man erkennt hier Abstände der Maxima mit Werten von 0.15T bis zu 0.5T (Abb. 5.3.3). Der sehr hohe Wert ist möglicherweise auf einen existierenden, aber nicht deutlich sichtbaren Peak zurückzuführen und in diesem Fall beträgt die maximale Variation etwa 0.4T. Grundsätzlich widerspricht diese Spektriform nicht den oben gemachten Ausführungen, weil durch die größere Variation $\Delta B_{\text{Dip}}(B)/d\xi$ die Auflösung der Struktur besser sein sollte. Unterstützend für das Modell ist auch, daß die einzelnen Linien von Resonanzen aus dem Zentralbereich der Wände in dieser Probe etwas breiter sind als in den Verbindungen mit nichtmagnetischen Seltenenerden.

ii) Hyperfeinfeldabhängige Quadrupolaufspaltung

^{10}B - und ^{11}B -Kerne besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment und es sind daher Messungen der anisotropen elektrischen Wechselwirkung (Gl. 3.9) möglich. Anisotropie tritt hier auf, weil sich die Richtung des Magnetfeldes am Kernort in den Wänden verändert, während die Lage des Hauptachsensystems des EFG-Tensors unabhängig von der Position in der Wand ist. Messungen an beiden Isotopen gaben konsistente Resultate für gleiche Hyperfeinfeldwerte, wegen der höheren ^{11}B -Signalamplitude ist es natürlich günstiger an diesen Kernen Messungen durchzuführen. In den Abb. 5.3.5 sind typische ^{11}B -Modulationsmessungen und eine Doppelresonanzmessung in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen die gefittete Funktion nach Gl. 3.18 dar. Amplituden und Phasen der einzelnen Schwingungen sind etwas abhängig von der B_1 -Feldstärke, während die Modulationsfrequenzen unbeeinflusst davon sind. Dies wurde auch schon in theoretischen Betrachtungen von Spin-Echo-Modulationen festgestellt /Sobral et al. 1987/.

Alle Fits zeigen eine kleine Amplitude der zweiten Harmonischen. Die Modulationen wurden in allen Legierungen an den Positionen des intensivsten ^{11}B -Peaks untersucht. In Tab. 5.3.2 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

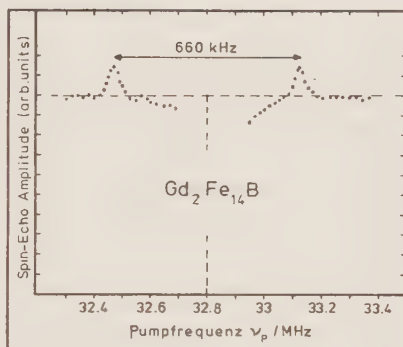
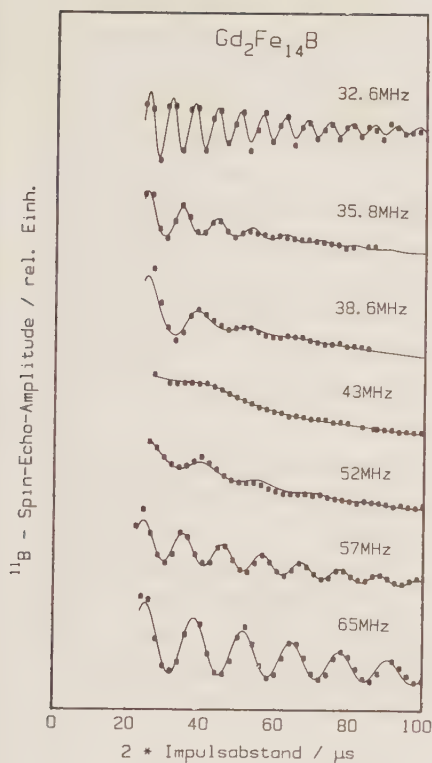


Abb. 5.3.5: ^{11}B -Spin-Echo-Modulationen in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei 4.2 K und verschiedenen Frequenzen. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit nach Gl. 3.18. Zum Vergleich ist ein Doppelresonanzexperiment dargestellt.

SE	Y	La	Ce	Lu	Th	Gd
ν_Q/kHz	310	320	280	330	320	330

Tab. 5.3.2: Frequenzen der ^{11}B -Quadrupolaufspaltung im Randbereich der Wände in verschiedenen $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Legierungen mit axialer Anisotropie.

Bis auf die Verbindung $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ liegen die Aufspaltungsfrequenzen im Bereich 310-330 kHz. Die etwas niedrigere Frequenz bei der Ce-Probe konnte durch die um eins erhöhte Valenz der Ce-Ionen hervorgerufen sein.

In Abb. 5.3.6 sind die gemessenen Quadrupolaufspaltungsfrequenzen ν_Q für die Legierungen $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dargestellt. Die Abhängigkeit $\nu_Q(B_{\text{HF}})$ ist in beiden Verbindungen sehr ähnlich. Ausgehend vom intensivsten B-Signal fällt ν_Q zu höheren B_{HF} -Werten ab, erreicht im mittleren Bereich sehr kleine Werte und steigt bei höheren Hyperfeinfeldern wieder an. Messungen von $\nu_Q \sim 50\text{kHz}$ wurden nicht durchgeführt, weil bei den Modulationsmessungen die transversale Relaxation die Schwingungen zu stark dämpft und bei Doppelresonanzexperimenten wegen sehr langer Impulse ($\sim 40\mu\text{s}$) und dementsprechend kleiner Anregungsbandbreite die Signalintensität zur genaueren Bestimmung von ν_Q nicht ausreicht. Auch Messungen am ^{10}B -Isotop mit längeren transversalen Relaxationszeiten lösen dieses Problem nicht, weil die Aufspaltungsfrequenz nur 1/5 des Wertes von ^{11}B -Kernen beträgt (Gl. 3.9).

Nach den Berechnungen aufgrund des Punktladungsmodells (Kap. 8.4 im Anhang) liegt das Hauptachsensystem (X, Y, Z) des EFG-Tensors an den B-Positionen parallel zu den Richtungen [001], [110] und [110], wobei zunächst die Zuordnung der Achsen unbekannt ist. Das Punktladungsmodell ist zur Berechnung dieser Größen in Metallen ungeeignet, weil z.B. Bindungs- und Leitungselektronen nicht berücksichtigt werden. Trotzdem vermittelt es eine Vorstellung über die Lage des Hauptachsensystems an B-Positionen im Kristall, weil bei dessen Bestimmung nur Symmetrieeigenschaften der 4g-Positionen ausgenutzt wurden.

Das trigonale Prisma aus den sechs nächsten UM-Nachbarn ist entlang der tetragonalen Achse etwas gestreckt, sodaß man die [001]-Richtung als Z-Achse annehmen kann. Diese Vorstellung liefert - wie im folgenden ausgeführt wird - konsistente Resultate sowohl für die Fe- und Co-haltigen Verbindungen. Schreibt man nun Gl. 3.9 so um, daß der Winkel θ'_{EFG} von der tetragonalen Ebene an gezählt wird, so erhält man

$$\nu_Q = \frac{3eQ}{2h(2I-1)} V_{\text{ZZ}} \cdot (3\sin^2\theta'_{\text{EFG}} - 1 + \eta \cos^2\theta'_{\text{EFG}} \cdot \cos 2\phi_{\text{EFG}})$$

$$\nu_Q = \nu_{Q,0} \cdot (3\sin^2\theta'_{\text{EFG}} - 1 + \eta \cos^2\theta'_{\text{EFG}} \cdot \cos 2\phi_{\text{EFG}}) \quad (5.3.1)$$

Durch die Verknüpfung des Winkels θ'_{EFG} , der die Auslenkung der Magnetisierung aus der tetragonalen Ebene beschreibt, mit der Position in der Wand ist auch ν_Q abhängig vom Ort des Kerns in der Wand und es gilt daher $\nu_Q = \nu_Q(\xi) = \nu_Q(B_{\text{HF}})$. Qualitativ läßt sich damit Abb. 5.3.6 verstehen.

Zur quantitativen Auswertung muß man aber berücksichtigen, daß die EFG-Hauptachsensysteme an B-Kernen auf der Ebene $z = 1/2$ gegenüber denen auf der Ebene $z = 0$ um 90° gedreht sind (Abb. 2.1). Für den Fall $\eta = 0$ oder

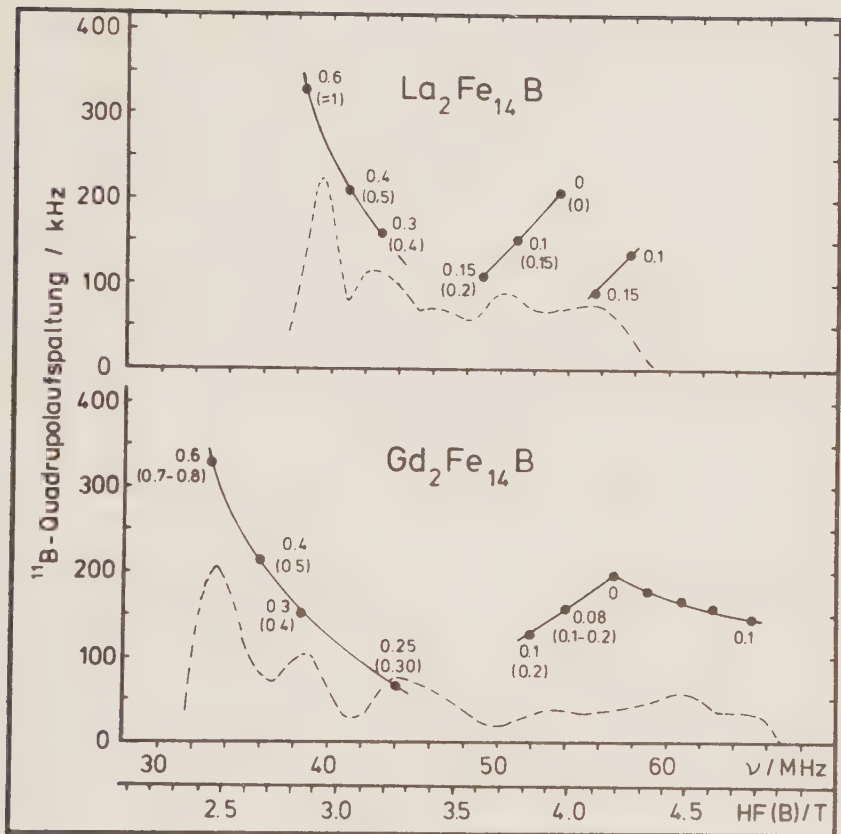


Abb. 5.3.6: Hyperfeinfeldabhängige ^{11}B -Quadrupolaufspaltungsfrequenzen ν_Q in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei 4.2K. Die Zahlen geben die Bereiche der Signalentstehung in den Wänden in Vielfachen der Wandbreite (hier 10nm) an: aus der Analyse der ν_Q -Werte (obere Zahlen) und nach Hyperfeinfeldern (untere Zahlen). Zur Orientierung sind die Hyperfeinfeldverteilungen gestrichelt eingezeichnet.

wenn die Drehung der Magnetisierung bzw. des Hyperfeinfeldes in der (100)-Ebene stattfindet, sind die ν_Q -Werte für die vier B-Kerne entartet ($\phi_{\text{EFG}} = 45^\circ$). Für $\eta \neq 0$ und bei Drehung in der (110)- bzw. ($\bar{1}10$)-Ebene sollten dagegen zwei etwas verschiedene ν_Q -Werte auftreten, die sich um das Vorzeichen des letzten Terms unterscheiden. Dies sollte im Fit der Spin-Echo-Modulationen bzw. bei den Doppelresonanzexperimenten von Signalbeiträgen aus dem Zentralbereich der Wände besonders gut zu sehen sein ($\phi'_{\text{EFG}} = 0^\circ$). In Abb. 5.3.5 ($\nu = 57\text{MHz}$) ist aber eine befriedigende Anpassung mit einem Wert für ν_Q möglich. Ein Hinweis, daß dieses im wesentlichen auf einen kleinen Wert von η zurückzuführen ist, kann auch aus Messungen der B-Quadrupolaufspaltung bei Verbindungen mit planarer Anisotropie, d.h. Drehung der Hyperfeinfeldrichtung in der (001)-Ebene, geschlossen werden, wo sich über den gesamten Frequenzbereich des Spektrums ν_Q nicht ändert (Kap 5.3.5 und 5.3.6).

Nach dem Punktladungsmodell erwartet man einen großen Wert des Asymmetrieparameters im Bereich von $0.5 \lesssim \eta \lesssim 0.8$, wobei zur Berechnung (Kap.8.4) Ladungen von -0.5 bis -0.8 für Fe-, $+3$ für SE- und $+1$ bis $+3$ für B-Ionen eingesetzt wurden. Für diese Variationen ergab sich auch immer $V_{ZZ} \parallel c$. Daß man aber dem Punktladungsmodell in metallischen Legierungen keine zu große Bedeutung beimessen darf, zeigen B-KMR-Messungen zu ^{11}B in paramagnetischen UMB-Proben /Creel und Barnes 1972/ und in LaB_4 und NdB_4 -Verbindungen /Creyghton et al. 1973/, wo sich B-Atome teilweise in Umgebungen ähnlich dem hier auftretenden trigonalen Prisma befinden, allerdings mit einigen B-Atomen als nächsten Nachbarn. Aus den Spektren wurden kleine η -Werte im Bereich ≈ 0 bis 0.25 abgeleitet.

Bedenkt man, daß in Abb. 5.3.6 nur der Betrag von ν_Q angegeben wurde, so ist jetzt die Abhängigkeit $\nu_Q(B_{\text{HF}})$ unter Zuhilfenahme der berechneten Dipolfelder erklärbar. Die Quadrupolaufspaltung hat ihren betragsmäßig höchsten Wert in den Randbereichen der Wände und nimmt zunächst stetig ab, je näher sich die Kerne an der Wandmitte befinden. Nach dem Nulldurchgang bei mittleren Frequenzen steigt $|\nu_Q|$ wieder an und erreicht in der Wandmitte die höchsten Werte. Der Hyperfeinfeldwert, bei dem das Maximum von $|\nu_Q|$ gemessen wird, ist für die $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - bzw. $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe 4.2T bzw. 3.9T . Ein Vergleich mit den in Tab. 5.3.1 angegebenen Werten zeigt eine bessere Übereinstimmung für den Fall, daß sich die Magnetisierung in der (110)-Ebene dreht, d.h. die Wandnormale parallel zur Diagonalen liegt.

Demnach sollte $|\nu_Q|$ für größere Hyperfeinfelder zunächst deutlich abnehmen und dann wieder bis auf den vorher erreichten maximalen Wert anwachsen (Abb. 5.3.4). Bei der La-haltigen Probe wird dieses Verhalten sichtbar, in der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe ist das Gegenteil der Fall: $|\nu_Q|$ nimmt stetig ab (Abb.

5.3.6). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß in der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindung nicht alle Wände in der gleichen Weise orientiert sind ($e_\xi \parallel [110]$), Wandmitte in der $(\bar{1}10)$ -Ebene) bzw. alle Wände die gleiche Breite aufweisen, sondern daß Verteilungen dieser Parameter aufgrund der sehr kleinen magnetokristallinen Anisotropie in der Ebene existieren. Speziell in der Gd-Probe machen sich solche Effekte besonders bemerkbar, da durch die große Variation des Dipolfeldes und der damit verbundenen größeren Steigung $\text{dB}_{\text{Dip}}/\text{d}\xi$ entsprechende stärkere Verschiebungen der B-Resonanzfrequenz auftreten.

Aus der Frequenz der Quadrupolaufspaltung in der Wandmitte ($\theta'_{\text{EFG}} = 0$) läßt sich unter der Annahme eines verschwindenden Asymmetrieparameters η die Aufspaltung ν_Q für Kerne in Domänen ($\theta'_{\text{EFG}} = 90^\circ$) ausrechnen (Gl. 5.3.1). Man erhält mit $|\nu_Q(\xi=0)| = \nu_{Q,0} = 190\text{kHz}$ einen Wert $\nu_Q(\xi \rightarrow \infty) = 380\text{kHz}$. Dies würde bedeuten, daß bei Quadrupolaufspaltungen von $\nu_Q = 320\text{--}330\text{kHz}$, wie sie für Signale aus den Randbereichen der Wände bestimmt wurden (Abb. 5.3.6), das Hyperfeinfeld bzw. die lokale Magnetisierung um einen Winkel von 20° aus der leichten Achse ausgelenkt ist. Bei Wandbreiten von 5nm bzw. 10nm entstehen diese Kernsignale dann 3nm bzw. 6nm von der Wandmitte entfernt, also in den äußeren Bereichen der Wände. Aus den anderen Quadrupolaufspaltungen ergeben sich die in Abb. 5.3.6 angegebenen Abstände in Vielfachen der Wandbreite δ_w . Zum Vergleich sind auch die aus Dipolfeldern für Wände mit $e_\xi \parallel [110]$ und $\delta_w = 10\text{nm}$ berechneten Werte im Klammern angegeben, wobei dem größten negativen Dipolfeld die Schulter im obersten Bereich der B_{HF} -Verteilung zugeordnet wurde (s.o.). Die Übereinstimmung ist natürlich nicht sehr gut, weil die Parameter ($\nu_Q(\xi=0)$, η , δ_w , Richtung von e_ξ , B_{HF} in der Wandmitte) nicht genau genug bekannt sind.

iii) Bestimmung der transferierten Felder an B-Kernen

Nach den Ergebnissen in den beiden vorangegangenen Abschnitten können einzelne Bereiche in den Spektren eindeutig bestimmten Bereichen in Domänenwänden zugeordnet werden (Abb. 5.3.6). Dabei war wesentlich, daß die Linienverbreiterung durch Dipolelder mit Messungen der frequenzabhängigen Quadrupolaufspaltung verifiziert werden konnte. Es ist daher auch möglich, das reine transferierte Hyperfeinfeld an B-Kernen in den verschiedenen Verbindungen zu bestimmen.

Dazu wird angenommen, daß die Wände entlang der $[\bar{1}10]$ - oder der $[010]$ -Richtung orientiert sind und das betragsmäßig größte Dipolfeld in der Wandmitte das Maximum bzw. die Schulter bei dem betragsmäßig höchsten Hyperfeinfeld erzeugt. Die aus der einfachen Subtraktion hervorgehenden Werte $B_{\text{HF}}(\xi=0) - B_{\text{Dip}}(\xi=0)$ können noch etwas von den wirklichen transfe-

rierten Feldern abweichen, weil die Lorentzfelder nicht berücksichtigt sind. Nimmt man für die Legierungen mit nichtmagnetischen SE eine mittlere Magnetisierung von 1200kA/m bzw. für $Gd_2Fe_{14}B$ ein Wert von 709kA/m an (Tab. 2.1), so ergeben sich für Kerne in zentralen Wandbereichen Lorentzfelder von 0.3T bzw. 0.2T für Wände mit 10nm Breite (Abb. A2, Kap. 8). Die Korrektur ist somit relativ klein, sie wird aber trotzdem berücksichtigt, weil sie bei anderen Verbindungen deutliche Veränderungen erzeugt. Die so korrigierten Hyperfeinfelder sind in Tab. 5.3.3 angegeben.

SE	Y	La	Ce	Lu	Th	Gd
$e_g \ll [110]: B_{Tr}(B) /T$	4.20	4.10	3.85	4.10	3.85	4.20
$e_g \ll [100]: B_{Tr}(B) /T$	4.30	4.15	3.95	4.20	3.95	4.30

Tab. 5.3.3: Transferierte Hyperfeinfelder B_{Tr} am B-Kernort in verschiedenen $SE_2Fe_{14}B$ -Legierungen mit axialer Anisotropie.

Die transferierten Felder in Legierungen mit SE = Y, La, Lu und Gd liegen in einem engen Bereich von 4.1 bis 4.3T, die Werte in den Ce- und Th-haltigen Proben sind dagegen deutlich kleiner, was offensichtlich mit den etwas kleineren magnetischen Fe-Momenten in diesen Verbindungen korreliert ist. Auf diese Abhängigkeit wird im Kap. 5.3.8 genauer eingegangen.

5.3.4 Fe-Verbindungen mit verkippter Spinstruktur:

$Nd_2Fe_{14}B$ und $Ho_2Fe_{14}B$

$Nd_2Fe_{14}B$ und $Ho_2Fe_{14}B$ zeigen bei 4.2K eine um 32° (SE = Nd) bzw. 22° (SE = Ho) aus der tetragonalen Achse in die [110]- Richtung gedrehte leichte Richtung der Magnetisierung. Es sind damit gegenüber den bisher behandelten Verbindungen andere magnetische Strukturen zu erwarten, die sich in den B-Spektren widerspiegeln sollte. Die ^{10}B -Anreicherung in $Nd_2Fe_{14}B$ ließ die Bestimmung des von ^{57}Fe -Signalen ungestörten ^{10}B -Spektrums zu, während im Falle von $Ho_2Fe_{14}B$ bei dem ^{11}B - Spektrum kleine Verfälschungen von Fe-Signalbeiträgen hingenommen werden müssen. Verglichen mit den anderen Verbindungen müssen hohe B_1 -Feldstärken ($> 2mT$) eingestellt werden, und es treten sehr kleine Signalamplituden auf, was im wesentlichen auf die sehr dünnen Wände ($\delta_w < 5nm$, Tab. 2.1, S. 16) zurückzuführen ist. Die Spektren wurden daher nur für einen Impulsabstand von $20\mu s$ ($Nd_2Fe_{14}B$) bzw. $80\mu s$ ($Ho_2Fe_{14}B$) bestimmt (Abb. 5.3.7).

Die Spektren unterscheiden sich deutlich: während die B-Linie in der Nd-haltigen Probe relativ schmal ist, ist in $Ho_2Fe_{14}B$ eine sehr starke Ver-

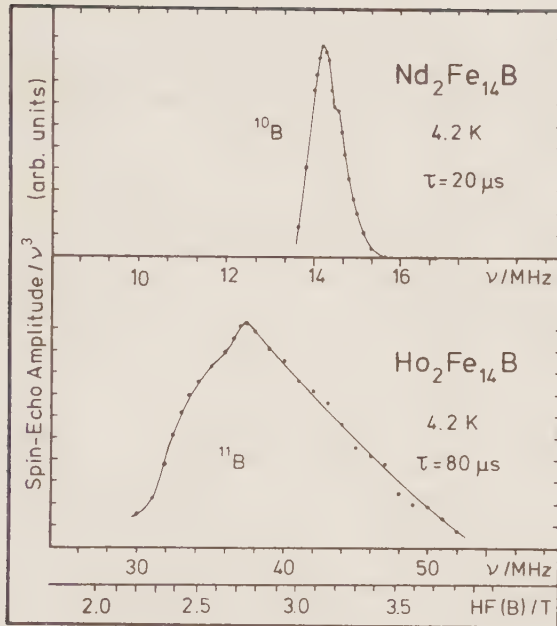


Abb. 5.3.7: B-Spin-Echo-Spektren in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei Impulsabständen τ von $20\mu\text{s}$ (SE = Nd) und $80\mu\text{s}$ (SE = Ho).

breiterung zu erkennen. Beide Spektren zeigen dagegen eine ähnliche Struktur, in der man jeweils zwei einzelne Linien vermuten kann.

Es liegt auch hier nahe, sowohl die unterschiedlichen Spektrenformen als auch die Verschiebungen auf Dipolfelder in den Domänenwänden zurückzuführen. Näherungsweise lassen sich die beobachteten Differenzen aus den in Abb. 5.3.4 dargestellten Dipolfeldern erklären. Bei ferrimagnetischer Ordnung addiert sich der SE-Untergitterbeitrag zu dem des Fe-Untergitters. Umgekehrt erniedrigt bei ferromagnetischer Ordnung der SE-Untergitterbeitrag das totale Dipolfeld.

Die Struktur der Domänenenwände ist nicht genau bekannt. Im einfachsten Fall treten hier Drehungen der Magnetisierung in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene auf, d.h. also 64° - und 116° -Wände in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. 44° - und 136° -Wände in $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Die Berechnungen von Dipolfeldern wurden für 120° -Wände durchgeführt und zur Beschreibung der Drehung $\theta(\xi)$ in diesen Wänden Gl. 2.5 mit einem Vorfaktor von $60/90$ versehen. Die Dipolfelder an B-Kernen in einer Wand von 3nm Breite und der Wandmitte in der (110) -Ebene sind in Abb. 5.3.8 für SE-Momente von $3.2\mu_B$ ($\cdot$) und $10\mu_B$ ($+$) dargestellt. Jeder Punkt entspricht

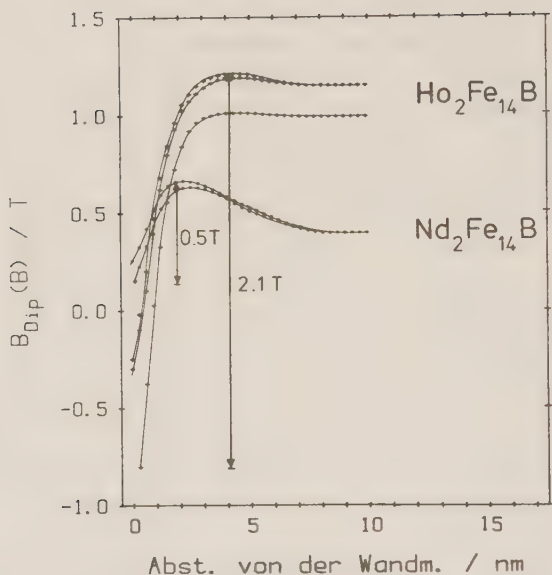


Abb. 5.3.8: Dipolfelder an B-Kernorten in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ unter der Annahme einer Wandbreite von 3nm und 120° -Wänden (s. Text).

dabei einer inäquivalenten B-Position. Es bestätigt sich hier die Vermutung, daß in der Ho-Probe die Dipolfelder stärker variieren als in der Nd-Probe. Die maximalen Variationen ΔB_{Dip} sind mit 0.5T in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und 2.1T in $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ größer als die gemessenen Breiten ΔB_{exp} von 0.3T und 1.6T (Abb. 5.3.7). Es kommen mehrere Gründe für diese Diskrepanz infrage:

- (i) die Annahme einer ebenen Wandstruktur und die Übernahme der aus Kontinuumsnäherung abgeleiteten Beziehung $\theta(\xi)$ führen zu überhöhten Werten für ΔB_{Dip} ,
- (ii) aufgrund der sehr dünnen Wände mit einer relativ kleinen Anzahl von Kernen im Zentralbereich der Wände tragen fast ausschließlich Signale aus Randbereichen der Wände zum Spektrum bei oder
- (iii) Kernsignale aus den Zentralbereichen werden in ihren Amplituden durch schnelle transversale Relaxation stark gedämpft.

Für das zweite Argument sprechen die sehr kleinen Signalamplituden und die erforderlichen hohen B_1 -Feldstärken.

In der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe wurde die ^{11}B -Quadrupolaufspaltungsfrequenz bei einer Frequenz von 42.5MHz bestimmt, an der nach dem ^{10}B -Spektrum die maximale ^{11}B -Spin-Echo-Amplitude auftritt. ν_Q erreicht hier einen Wert von 160kHz. Mit den gleichen Annahmen über die

11. B-Quadrupolaufspaltungsfrequenz in der Ebene ($\theta'_{\text{EFG}} = 0^\circ$, $\nu_Q = 190\text{kHz}$) und der Größe des Asymmetrieparameters ($\eta = 0$) ergibt sich eine Auslenkung des Hyperfeinfeldes aus der Ebene um 50° . Dieser Wert liegt um nur 8° von der leichten Richtung der Magnetisierung entfernt und die im Spektrum sichtbaren Signale entstehen demnach in Randbereichen der Wände, woraus sich die geringe Breite des Spektrums erklärt.

Im Falle des B-Spektrums in $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ läßt die Verschiebung der Maxima zu kleineren B_{HF} -Werten vermuten, daß die Signale im unteren Bereich des Spektrums ebenfalls aus Randbereichen der Wände stammen. Das Maximum tritt bei einem Hyperfeinfeld von 2.7T auf und die asymmetrische Verbreiterung wird von Signalbeiträgen hervorgerufen, die näher an der Wandmitte entstehen.

Nach dieser Analyse kann nun das transferierte Feld an B-Kernen in den beiden Legierungen bestimmt werden. Mit den gemessenen Hyperfeinfeldwerten, berechneten Dipolfeldern und Lorentzfeldern von -3.1T, 0.6T und 0.3 für $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. -2.7T, 1.1T und 0.1T für $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ergeben sich Werte von $B_{\text{Tr}} = -4\text{T}$ für $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Bei der Berechnung von B_{Lor} wurde eine Abhängigkeit $B_{\text{Lor}}(\xi)$ wie in 180° -Wänden und Bereiche der Signalentstehung 3nm entfernt von der Wandmitte angenommen (s. Kap. 8.2).

Beide B_{Tr} -Werte entsprechen denen, die in Legierungen mit der leichten Achse parallel zur [001]-Richtung gefunden wurden. Durch die vereinfachten Annahmen über die Wandstruktur (ebene Wände), dem Magnetisierungsverlauf ($\theta(\xi)$ im wesentlichen wie in 180° -Wänden) und das Lorentzfeld ($B_{\text{Lor}}(\xi)$ wie in 180° -Wänden) kann allerdings eine Unterschätzung der Werte B_{Dip} und B_{Lor} entstanden sein.

5.3.5 Fe-Verbindungen mit planarer Anisotropie

Von den existierenden Fe-Legierungen, in denen die leichte Achse der Magnetisierung in der Ebene liegt, wurden B-Spektren der ferromagnetischen Verbindung $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und der ferrimagnetischen Verbindung $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bestimmt. Im Spektrum der $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Probe mit kleinen magnetischen Sm-Momenten von $0.7\mu_B$ (Tab. 2.1, S. 16) wird im wesentlichen der Einfluß des Fe-Untergitters sichtbar, während im Falle von $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ deutliche Auswirkungen des SE-Untergitters durch die großen Er-Momente ($\approx 9\mu_B$) zu erwarten sind. Die gemessenen Spektren sind für Impulsabstände von $100\mu\text{s}$ und zusätzlich $300\mu\text{s}$ für $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $500\mu\text{s}$ für $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in der Abbildung 5.3.9 dargestellt. Es wurden größere Impulsabstände als $20\mu\text{s}$ zur Bestimmung der näherungsweise unverfälschten Spektren gewählt, um Verfälschungen durch die riesigen Spin-Echo-Modulationen zu mindern (s.u.). Die größten Echo-

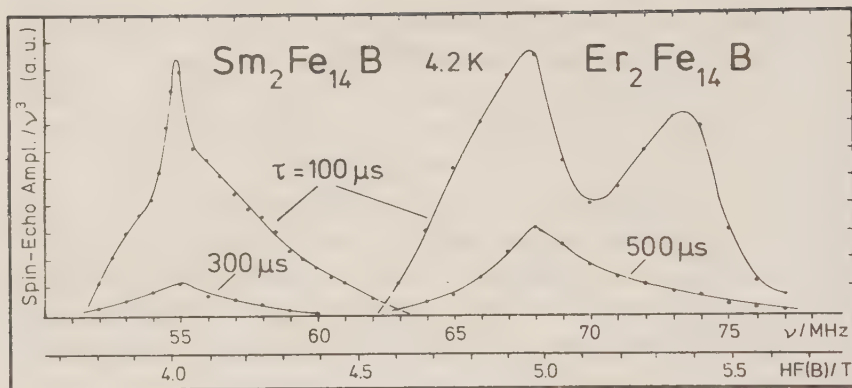


Abb. 5.3.9: ^{11}B -Spin-Echo-Spektren von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit planarer Anisotropie bei verschiedenen Impulsabständen.

amplituden ergaben sich bei B_1 -Feldstärken von über 2mT, also um einen Faktor 5 höheren Werten als in den Legierungen mit axialer Anisotropie. Es wurde keine Abhängigkeit der B_1 -Feldstärke von der Frequenz festgestellt.

i) Analyse der Spektren und Bestimmung der transferierten Felder

In beiden Verbindungen liegt die Richtung der Domänenmagnetisierung entlang der $[100]$ -Achse /Yamauchi et al. 1986/ und es treten daher 90° -Wände mit einer Wandnormalen e_ξ parallel zur $[001]$ -Richtung auf. Nach den Berechnungen in Kap. 2.2.2 nehmen die Wandbreiten Werte von 4.3nm und 7.7nm für $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ an. Die Auslenkung der Magnetisierung aus der leichten Richtung wird nach Gl. 2.6 berechnet. Zur Bestimmung der Dipolfelder an B-Kernen (Abb. 5.3.10) wurden wie bei den übrigen Rechnungen Fe -Momente von $2.2\mu_B$ auf allen Plätzen bis auf den j_2 -Platz ($\mu_{\text{Fe}}(j_2) = 2.5\mu_B$) angenommen. Wie im Falle der uniaxialen Verbindungen sind die Dipolfelder an allen B-Plätzen äquivalent, wenn die lokale Magnetisierung parallel zur $[100]$ -Richtung liegt (Abb. 5.3.4) bzw. es findet eine Aufspaltung in zwei Gruppen statt, wenn die lokale Magnetisierung in Richtung $[110]$ zeigt, die hier der Magnetisierungsrichtung in der Wandmitte entspricht. Die Aufspaltung $\Delta B_{\text{Dip}}(\xi=0)$ von 0.2T ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) bzw. 0.6T ($\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) ist kleiner als der gesamte Bereich der Spektren von 0.7T und 1T (Abb. 5.3.9) und auch kleine zusätzliche Variation des Lorentzfeldes in

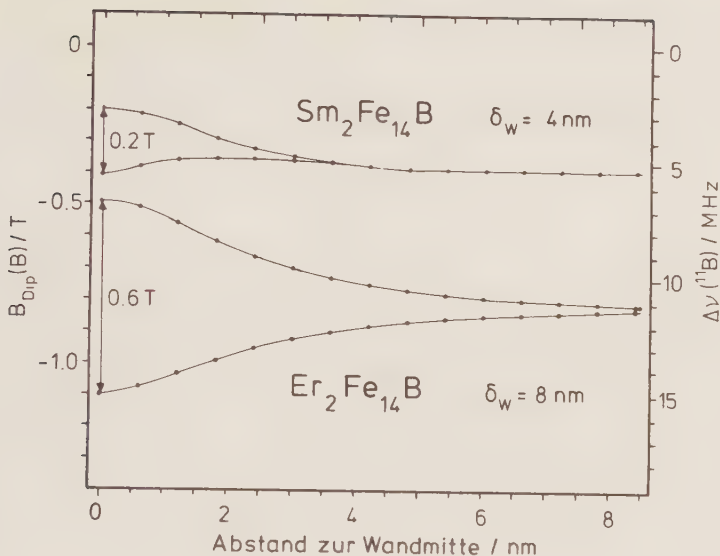


Abb. 5.3.10: Dipolfelder an B-Kernorten in Fe-haltigen Verbindungen mit 90°-Wänden (planare Anisotropie). Jeder Punkt entspricht einem inäquivalenten B-Platz in den Wänden.

der Wand kann die Abweichung nicht erklären, da gerade in 90°-Wänden kein großer Unterschied zwischen der Wandmitte und den Randbereichen auftritt (Abb. A2 im Kap. 8). Die aus den Spektren ermittelten Werte sind maximale Variationen des B-Hyperfeinfeldes, die streng genommen nicht mit den Variationen der Dipolfelder verglichen werden können, da andere Mechanismen der Linienverbreiterung unberücksichtigt bleiben. Diese Frage, die alle Wandarten und damit alle Spektren betrifft, wird noch im Abschnitt 5.3.9 behandelt.

Bei großen Impulsabständen, für die man im wesentlichen Signale aus den Randbereichen der Wände erwartet, werden die Spektren nahezu symmetrisch und zeigen jeweils ein Maximum. Solch eine Form ist nach dem Verlauf der Dipolfelder in diesen Bereichen der Wände zu erwarten, da die Entartung vollständig ist, wenn die lokale Magnetisierung in die [100]-Richtung zeigt. Die Spektren zeigen Maxima bei 55 MHz (Sm₂Fe₁₄B) und 68 MHz (Er₂Fe₁₄B), entsprechend Hyperfeinfeldwerten von 4.03 T und 5 T. Mit Werten für die Dipolfelder in den Randbereichen der Wände von -0.4 T (Sm₂Fe₁₄B) und -0.85 T (Er₂Fe₁₄B), sowie Domänenwerten für Lorentzfelder (Abb. A2, im Kap. 8), d.h. 0.52 T für Sm₂Fe₁₄B und 0.23 T für Er₂Fe₁₄B (Tab. 2.1) ergeben sich die in Tab. 5.3.4 angegebenen transferierten Hyperfeinfeld.

SE	Sm	Er
$ B_{Tr}(B) /T$	4.10	4.40

Tab. 5.3.4: Transferierte Hyperfeinfelder an B-Kernen in $SE_2Fe_{14}B$ -Verbindungen mit planarer Anisotropie.

ii)

Quadrupolaufspaltung

Wie schon erwähnt, treten in den Legierungen mit planarer Anisotropie Spin-Echo-Modulationen mit riesigen Amplituden auf. Eine typische Messung ist mit dem Fit nach Gl. 3.1.8 in Abb. 5.3.11 dargestellt. Man kann die Hyperfeinfeldabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungsfrequenz ν_Q daher recht genau untersuchen. Speziell in $Sm_2Fe_{14}B$ sollte wegen des betragsmäßig hohen Wertes von K_1 die Magnetisierungsrotation in der Ebene stattfinden. Nach vorhergehenden Meßergebnissen (Kap. 5.3.3) ist die Z-Achse des EFG-Hauptachsensystems parallel zur tetragonalen Achse gerichtet und die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Richtung der lokalen Magnetisierung bzw des Hyperfeinfeldes in der Ebene ist damit:

$$\nu_Q(\phi_{EFG}) = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ}(-1 + \eta \cos 2\phi_{EFG}) \quad (5.3.2)$$

wobei ϕ_{EFG} den Winkel des Hyperfeinfeldes mit der $[110]$ -Richtung beschreibt. Unter der Annahme, daß man bei verschiedenen Hyperfeinfeldern Signale von verschiedenen Bereichen der Wände detektiert, sollte sich bei größeren Werten des Asymmetrieparameters η eine Variation $\nu_Q(B_{HF})$ zeigen.

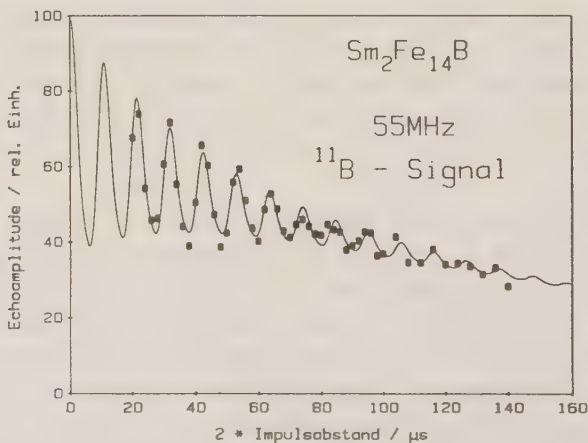


Abb. 5.3.11: ^{11}B -Spin-Echo-Modulationsmessung in $Sm_2Fe_{14}B$ bei 55MHz.

Es ergibt sich $\nu_Q = 190\text{kHz}$, was mit dem ν_Q -Wert der Wandmitte von Legierungen mit axialer Anisotropie sehr gut übereinstimmt. Modulationsmessungen wurden in beiden Proben über den gesamten Bereich des Spektrums durchgeführt und entsprechend angepaßt, ohne jedoch deutliche Abweichungen von der dargestellten Messung zu zeigen. Es war nicht notwendig, eine zweite, deutlich verschiedene Spin-Echo-Modulation zu überlagern (Abb. 5.3.11).

5.3.6

Co-Verbindungen

Die in Zusammenhang mit den B-Spektren untersuchten Co-haltigen Legierungen $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{La}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ und $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ weisen alle eine planare Anisotropie auf. Es bietet sich damit die Möglichkeit im Falle nichtmagnetischer SE, den Einfluß der Co-Untergittermagnetisierung auf die Spektren zu untersuchen. Mit der Annahme, daß diese Wechselwirkung konstant ist, kann damit der Einfluß des magnetischen SE-Untergitters studiert werden. Interessant wäre ein Vergleich mit Spektren von Legierungen mit uniaxialer Anisotropie ($\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ oder $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$). In diesen Verbindungen wurde allerdings trotz sorgfältigen Suchens kein B-Signal gefunden.

Die ^{11}B -Spektren sind in den Abbildungen 5.3.12 dargestellt. Für $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ kann wegen der Überlappung mit dem intensiven Y-Signal der obere Bereich nicht bestimmt werden, der vermutete Verlauf ist daher gestrichelt eingezeichnet.

Wie in den Fe-Legierungen mit planarer Anisotropie sind die Spektren asymmetrisch mit Maxima im unteren Bereich, die in der Reihenfolge SE = Y, La, Sm und Gd bei Hyperfeinfeldwerten von jeweils 1.41T, 1.35T, 1.16T und 1.49T auftreten. Definiert man als Breite der Spektren die Differenz der B_{HF} -Werte bei einem Abfall der Echoamplituden auf 20% ihrer Maximalwerte, so ergeben sich für $\text{La}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ und $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ Werte von $\Delta B_{\text{HF}} = 0.2\text{T}$ und für $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ ein Wert von $\Delta B_{\text{HF}} = 0.5\text{T}$.

Im Gegensatz zu den Fe-Legierungen ändert sich die asymmetrische Form der B-Spektren nicht wesentlich bei längeren Impulsabständen. Dies kann zwei Ursachen haben. Die leichte Richtung in der Ebene ist aufgrund der sehr kleinen Werte von K_3 (Tab. 2.1) nicht durch die magnetokristalline Anisotropie in der Ebene bestimmt. Dadurch ergibt sich eine Verteilung von leichten Richtungen in der Ebene und man erhält bei gleicher Frequenz Signale von allen Wandbereichen und kann dementsprechend auch nicht Signale aus domänennahen Bereichen durch lange Impulsabstände selektieren. Es ist auch zu erwarten, daß sich bei den sehr großen Wandbreiten die transversale Relaxation in zentralen Bereichen der Wände nicht deutlich von der in domänennahen Gebieten unterscheidet.

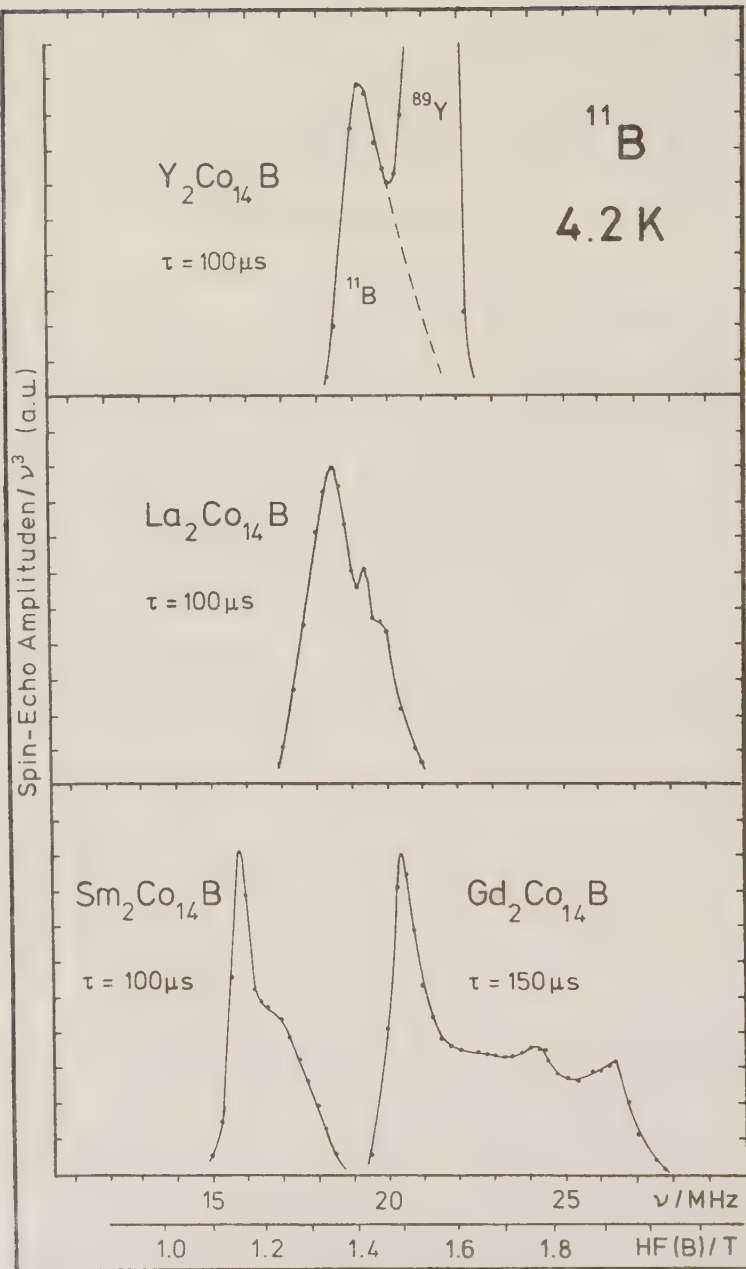


Abb. 5.3.12: ^{11}B -Spin-Echo-Spektren in Co-haltigen Verbindungen mit SE = Y, La, Sm, und Gd bei 4.2K.

i) Analyse der Spektren und Bestimmung der transferierten Felder

Zur Berechnung der Dipolfelder an den Kernorten in sehr breiten Wänden kann die Drehung der Magnetisierung innerhalb der Kugel vernachlässigt werden, in der man die Beiträge der einzelnen magnetischen Momente aufsummiert (Kap. 8.1). Aufgrund der Symmetrie des 4g-Platzes ergibt sich eine einfache Abhängigkeit von der lokalen Magnetisierungsrichtung, die den Winkel ϕ mit der [100]-Richtung einschließt

$$B_{\text{Dip}}(\phi) = a \pm b \cdot \sin 2\phi \quad (5.3.3)$$

a und b sind Konstanten, die für das Co-Untergitter mit einem mittleren magnetischen Moment von $1.45\mu_B$ Werte von -0.28T und 0.08T annehmen. Bei zusätzlichem Beitrag des Gd-Untergitters verändern sich die Konstanten zu $a = -0.58\text{T}$ und $b = 0.22\text{T}$. Im Fall von $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ wurde im Gegensatz zu den magnetischen Messungen, die eher ein zur Co-Magnetisierung antiparalleles Sm-Untergitter annehmen lassen, eine ferromagnetische Struktur mit einem Co-Moment von $1.45\mu_B$ und einem Sm-Moment von $0.7\mu_B$ gerechnet, womit sich Werte von $a = -0.25\text{T}$ und $b = 0.06\text{T}$ ergeben. In Abb. 5.3.13 ist die Variation des Dipolfeldes bei Rotation der Magnetisierung in der (001)-Ebene dargestellt. Die gesamte Breite der Spektren ist demnach für die Y-, La- und Sm-Verbindungen etwa 0.15T , für die Gd-Probe 0.44T , was recht gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmt.

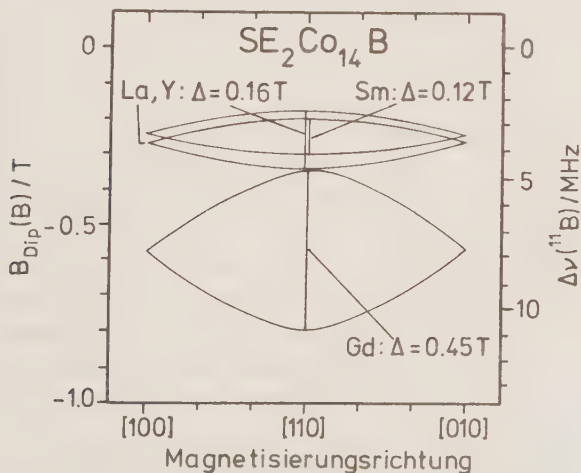


Abb. 5.3.13: Dipolfelder an B-Plätzen in Co-haltigen Verbindungen mit planarer Anisotropie und sehr breiten 90° -Wänden für verschiedene SE-Momente. Die Drehung der Magnetisierung in der Umgebung wurde vernachlässigt. Δ bezeichnet die gesamte Aufspaltung.

Nach der Abb. 5.3.13 würde man für beliebige Orientierungen der leichten Richtung in der Ebene ein symmetrisches Spektrum (Dublett) erwarten. Die gemessene Asymmetrie in den Spektren bereitet Schwierigkeiten bei der Bestimmung der transferierten Felder, so daß hier zur konsistenten Behandlung Signalbeiträge in der Mitte der Spektren einer Richtung des Hyperfeinfeldes parallel zur [100]-Achse zugeordnet werden. Nach Subtraktion der Dipolfelder ($B_{\text{Dip}} = a$) und der Lorentzfelder, die aufgrund der sehr breiten Wände als $\mu_0 M_S / 3$ angenommen werden können, ergeben sich die in Tab. 5.3.5 angegebenen transferierten Felder. Der in Klammern gesetzte Wert wurde mit einer Sättigungsmagnetisierung von 920kA/m berechnet, die einer ferromagnetischen $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ -Verbindung mit einem Sm-Moment von $0.7\mu_B$ entspricht.

SE	Y	La	Sm	Gd
$ B_{\text{Tr}}(\text{B}) /T$	1.52	1.46	1.30 (1.37)	1.24

Tab. 5.3.5: Transferierte Felder am B-Kernort in $\text{Se}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ -Legierungen mit planarer Anisotropie.

ii) Frequenzabhängige Quadrupolaufspaltung

Wie in den Fe-Legierungen mit planarer Anisotropie wurden auch in diesen Verbindungen ^{11}B -Spin-Echo-Modulationen gemessen, um entweder eine Legierungs- oder eine Hyperfeinfeldabhängigkeit festzustellen. Die Überlegungen, die für Fe-Verbindungen mit planarer Anisotropie zur Quadrupolaufspaltung vorgenommen wurden, können für diese Verbindungen direkt übernommen werden. Die Modulationsamplituden sind auch hier sehr groß (Abb. 5.3.14). Die aus diesem Experiment ermittelte Quadrupolaufspaltungsfrequenz beträgt 145kHz. Werte aus anderen Messungen an $\text{La}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ an den Maxima der Echoamplituden und in $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ bei mehreren Frequenzen im Spektrum liegen in einem Bereich von 140 bis 150kHz. Diese geringen Unterschiede sind im wesentlichen auf Meßfehler zurückzuführen, wie aus Mehrfachmessungen mit etwas veränderten Anregungsbedingungen hervorgeht. Man kann daher auch in diesen Verbindungen auf einen kleinen Wert des Asymmetrieparameters η schließen.

Die Aufspaltungsfrequenz ist deutlich kleiner als in den Fe-haltigen Legierungen, in denen Werte von 190kHz auftreten. Dies kann nicht auf eine andere Orientierung des EFG-Hauptachsensystems zurückzuführen sein, denn die Quadrupolaufspaltung in $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ zeigt bei verschiedenen Hyperfeinfeldwerten keine Änderung. Es ist daher zu vermuten, daß die veränderte Elektronenstruktur in den Co-Verbindungen dafür verantwortlich ist.

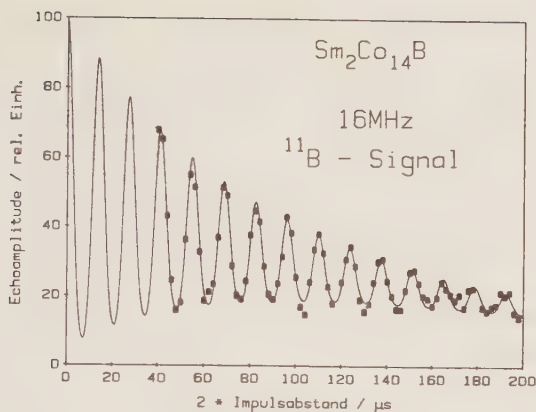


Abb. 5.3.14: ^{11}B -Spin-Echo-Modulationsmessung in $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ bei 16MHz.

5.3.7 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Fehlerabschätzung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden aus den komplexen Spektren die physikalisch wichtigsten Größen wie transferierte Hyperfeinfelder und bis auf die Co-haltigen Verbindungen auch Hyperfeinfelder in den Randbereichen der Domänenwände und in den Zentralbereichen ermittelt. Diese Ergebnisse sind zusammen mit den Meßergebnissen in Abb. 5.3.15 dargestellt. Die Länge der Balken gibt die Breite der B-Hyperfeinfeldverteilungen in den einzelnen Legierungen wieder. Ausgefüllte schwarze Kreise entsprechen den Hyperfeinfeldern in den Randbereichen der Wände, offene Kreise denen in der Mitte der Wände und die schraffierten Bereiche den berechneten transferierten Hyperfeinfeldern in den Fe- und Co-haltigen Legierungen. Der Pfeil bei $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ deutet an, daß nur das Maximum des B-Signals bestimmt werden konnte. Im Fall von Co-haltigen Legierungen können keine Zuordnungen von Hyperfeinfeldern zu den Bereichen in den Wänden gemacht werden.

Die Unsicherheit bei den transferierten Feldern wurde mit einer Fehlerbetrachtung bestimmt, die im Folgenden ausgeführt werden soll.

Im Fall der Verbindungen mit der leichten Richtung parallel zur tetragonalen Achse können die transferierten Felder relativ sicher bestimmt werden. Der wesentliche Fehler wird durch die Unsicherheit in der Magnitude des Lorentzfeldes verursacht, die hier mit $\pm 0.1\text{T}$ angenommen wird.

Für die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen bedeutet die mangelnde Kenntnis der genauen Domänenwandstruktur und der Ortsabhängigkeit des Lorentzfeldes in der Wand eine größere Unsicherheit. Die geringere Variation der Dipolfelder in der Wand und der Nachweis, daß das Signal aus den Rändern der Wände stammt,

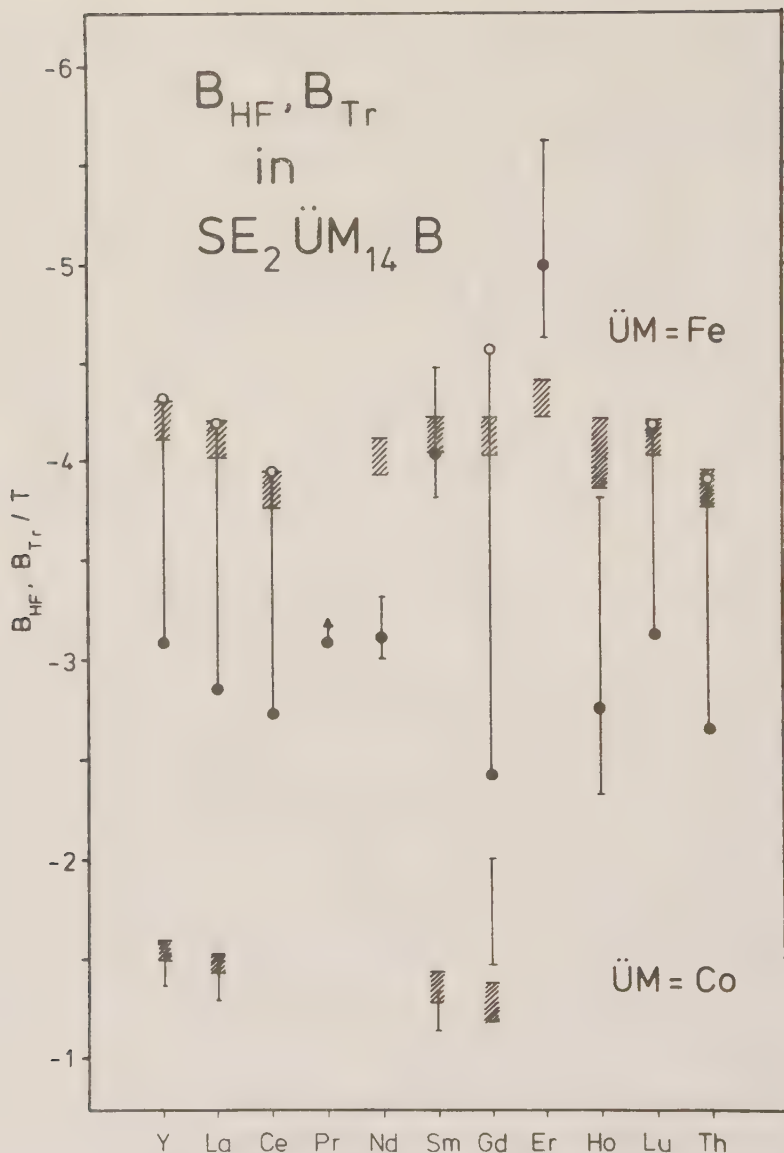


Abb. 5.3.15: Zusammenfassung der Meßergebnisse an B-Kernen in $SE_2 \ddot{U}M_{14} B$ -Verbindungen bei 4.2K und daraus abgeleitete Daten über die Hyperfeinfelder am Rande und in der Mitte der Wände und die transferierten Felder. Die Balken geben die Breite der Hyperfeinfeldverteilung an, ausgefüllte und offene Kreise die Hyperfeinfelder in Rand- bzw. Zentralbereichen der Wände und der schraffierte Bereich die transferierten Felder.

lassen auch hier eine Unsicherheit von $\pm 0.1T$ vernünftig erscheinen. Im Falle von $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit dem wenig strukturierten B-Spektrum und sehr hohen Dipolfeldern bei nur ungenauer Kenntnis der Wandstruktur sollte allerdings mit einem Fehler von mindestens $\pm 0.2T$ gerechnet werden.

Für $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit den genauer bestimmbaren Hyperfeinfeldern von Kernen an den Rändern der Wände und der geringen Variation des Lorentzfeldes kann wieder ein Fehler von $\pm 0.1T$ angenommen werden.

Die B-Resonanzen in Co-Verbindungen sind in ihrer Linienbreite in guter Übereinstimmung mit den berechneten Variationen der Dipolfelder bei Drehung der Magnetisierung in der Ebene. Durch die kleinen Dipolfelder für die Verbindungen mit Y, La und Sm sollte der Wert der transferierten Felder bis auf $0.05T$ bestimmt werden können. In $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit der breiten Resonanz könnte der Fehler aber auch auf $0.1T$ anwachsen.

5.3.8

Kopplungskonstanten

In den vorhergehenden Abschnitten wurden verschiedene Beiträge wie Dipol- und Lorentzfeld zum Hyperfeinfeld am B-Kernort analysiert. Übrig bleibt immer die Amplitude des transferierten Hyperfeinfeldes. Diese Größe, die im wesentlichen durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung polarisierter s-Leitungselektronen mit dem Kern entsteht (Kap. 3.1), wurde in Verbindungen mit ähnlich komplizierten Kristall- und Elektronenstrukturen theoretisch bisher nicht berechnet und man ist daher bei der Interpretation auf ein empirisches Modell angewiesen. Man kann sich vorstellen, daß die Polarisation der s-Leitungselektronen an einem Kernort mit Anzahl und Magnitude der magnetischen Momente in der Umgebung zunehmen sollte. Um nun transferierte Hyperfeinfeldern in verschiedenen Kristallstrukturen miteinander vergleichen zu können, benutzt man ein Modell, in dem die einzelnen magnetischen Momente in der Umgebung unabhängige Beiträge zum Hyperfeinfeld liefern

$$B_{\text{Tr}} = \sum_{i=1}^N A'(r_i) \cdot \langle S_i^Z \rangle \quad (5.3.4)$$

mit $\langle S_i^Z \rangle$ als dem Erwartungswert der z-Komponente des Spinmomentes S_i im Abstand r_i von dem betrachteten Kern. Die aus Messungen zu bestimmende Größe ist die sehr stark abstandsabhängige Kopplungskonstante $A'(r_i)$. Meistens kann nur der Mittelwert aus dem Betrag der nächsten Nachbarn berechnet werden, aber in einigen Fällen läßt sich auch der Mittelwert für den Betrag der übernächsten Nachbarn bestimmen /Wojcik et al. 1984/. Auf diese Abhängigkeit wird in einem späteren Kapitel eingegangen (Kap. 6).

Die sechs nächsten UM-Nachbarn von B sind in einem mittleren Abstand von 0.21nm angeordnet, zwei weitere UM-Nachbarn tragen wegen ihres deutlich größeren Abstandes (0.35nm, Abb. 2.2) nur noch unwesentlich zum transferierten Feld bei. Mögliche Beiträge können noch drei SE-Momente erzeugen, die etwas näher angeordnet sind.

Für die Kopplung an magnetische Momente von Übergangsmetallatomen setzt man üblicherweise das magnetische Moment ein, da dieses wegen des stark gequenchten Bahnmomentes im wesentlichen aus dem Spinmoment besteht. Die z-Komponente des SE-Spinmomentes kann man schreiben als $|g_J - 1| \cdot J$. Damit ergibt sich für die $\text{SE}_2\text{UM}_{14}\text{B}$ -Legierungen bei tiefen Temperaturen

$$B_{\text{Tr}}(\text{B}) = 6 \cdot A_{\text{B-UM}}(\bar{r}_{\text{UM}}) \cdot \bar{\mu}_{\text{UM}} + 3 \cdot A_{\text{B-SE}}(\bar{r}_{\text{SE}}) \cdot |g_J - 1| \cdot J \quad (5.3.5)$$

Die Kopplungskonstante an das UM-Untergitter kann am einfachsten bei Legierungen mit nichtmagnetischen SE bestimmt werden. Beiträge von magnetischen SE sollten sich als Abweichungen zeigen, wobei das Vorzeichen zunächst nicht bekannt ist.

Mit den in den vorhergehenden Abschnitten angegebenen Werten für transferierte Felder und den in Tab. 2.1 angegebenen mittleren UM-Momenten erhält man bei Vernachlässigung des zweiten Terms in Gl. 5.3.5 die in Tab. 5.3.6 aufgeführten Kopplungskonstanten.

SE	Y	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Ho	Er	Lu	Th
$ g_J - 1 \cdot J$	0	0	0	1.23	1.71	3.5	2.0	1.5	0	0
$ A_{\text{B-Fe}} (T/\bar{\mu}_{\text{Fe}})$	0.33	0.32	0.31	0.30	0.31	0.33	0.38	0.33	0.35	0.32
	0.32	0.31	0.30			0.31			0.34	0.31
$ A_{\text{B-Co}} (T/\bar{\mu}_{\text{Co}})$	0.18	0.17	-	-	0.15	0.14	-	-	-	-
					0.16					

Tab. 5.3.6: Aus den ermittelten transferierten Feldern berechnete Kopplungskonstanten unter der Annahme verschwindender Beiträge von den SE-Momenten.

Bei einigen Fe-haltigen Verbindungen bedeuten die übereinanderstehenden Zahlen die Ermittlung des transferierten Feldes für den Fall, daß die Wandnormale e_{ξ} parallel zur [010]-Richtung (obere Zahl) bzw. parallel zur $[\bar{1}10]$ -Richtung (untere Zahl) liegt.

Für $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ entsprechen die beiden Zahlen den Fällen, daß das Lorentzfeld mit dem in Tab. 2.1 angegebenen Wert der Sättigungsmagnetisierung bzw. der eigentlich zu erwartenden Sättigungsmagnetisierung einer ferromagnetischen $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ -Probe mit $\mu_{\text{Sm}} = 0.7\mu_{\text{B}}$ berechnet wurde.

i)

Fe-Legierungen

Die Kopplungskonstanten A_{B-Fe} in Legierungen mit nichtmagnetischen SE bis auf $Lu_2Fe_{14}B$ liegen in einem Bereich zwischen 0.30 und $0.33T/\bar{\mu}_{Fe}$, wobei keine Beziehung zwischen der SE-Sorte und der Kopplungskonstanten erkennbar ist. Die Stärke der Kopplung kann in diesen Legierungen daher gleich angenommen werden und das Hyperfeinfeld am B-Kernort skaliert sich nur mit der Größe der Fe-Momente, die ihrerseits durch unterschiedlichen Elektronentransfer von den drei- oder vierwertigen SE-Ionen beeinflusst werden (Kap. 5.2). In $Lu_2Fe_{14}B$ ist die Kopplungskonstante mit Werten von 0.34 bzw. $0.35T/\bar{\mu}_{Fe}$ deutlich größer. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der mittlere B-Fe-Abstand mit 0.206nm etwas kleiner ist als in der $Nd_2Fe_{14}B$ -Legierung (0.21nm), die repräsentativ für die anderen betrachteten Verbindungen ist (Kap. 2). Die Kontraktion des B-Fe-Abstandes ist durch den kleineren Radius der Lu-Ionen bedingt, die eine Annäherung der Fe-Blöcke oberhalb und unterhalb der Ebene mit SE- und B-Atomen ermöglichen. Das trigonale Prisma um B-Kerne wird im wesentlichen entlang der Achse gestaucht. Anders als beim Fe-Hyperfeinfeld, das durch eine solche Annäherung der nächsten Nachbarn wegen der Abhängigkeit des magnetischen Fe-Momentes vom Abstand geringer wird, vergrößert sich das transferierte Feld am B-Kern.

Bei deutlichen Beiträgen zum transferierten Hyperfeinfeld sollten die Kopplungskonstanten A_{B-SE} in der Reihenfolge SE = Nd, Er, Sm, Ho, Gd zu- oder abnehmen, je nach Vorzeichen des transferierten Hyperfeinfeldes von den SE-Spinmomenten (Tab. 5.3.6). Die Kopplungskonstanten in Legierungen mit magnetischen SE liegen im gleichen Bereich wie die von Verbindungen mit nichtmagnetischen SE. Wegen der hohen transferierten Felder von Fe-Nachbarn und der sehr großen Breite der B-Spektren ist es naturgemäß schwierig, kleine zusätzliche Beiträge zu separieren. Als Grenze für diese kann man entsprechend den Fehlerabschätzungen $\pm 0.2T$ angeben. Gründe für kleine oder verschwindende Feldbeiträge können die relativ großen B-SE-Abstände von etwa 0.29nm bzw. 0.33nm (Abb. 2.2) und die schwache Wechselwirkung der lokalisierten 4f-Momente mit den s-Leitungselektronen sein.

ii)

Co-Legierungen

In Co-haltigen Verbindungen ist die Kopplung an die magnetischen Co-Momente schwächer als in Fe-haltigen Legierungen. Bei den nichtmagnetischen SE Y und La sind die Werte praktisch gleich ($0.18T/\bar{\mu}_{Co}$ und $0.17T/\bar{\mu}_{Co}$). Eine ähnlich starke Abnahme ist auch in anderen UM-B-Verbindungen gemessen worden (Kap. 6) und tritt auch in UM-Y-Verbindungen auf (Kap. 5.5). Offensichtlich spiegelt sich auch hier eine grundsätzliche Eigenschaft von mag-

netischen Co-Momenten wieder, im Vergleich zu Fe-Momenten kleinere transferierte Hyperfeinfelder zu erzeugen. Dies könnte unter anderem auf eine nicht linear mit dem magnetischen Moment skalierte s-d-Austauschwechselwirkung zurückzuführen sein, die zu einer überproportionalen Abnahme der s-Leitungselektronenpolarisation führt. Eine andere Erklärung ist eine veränderte Bandstruktur speziell der s-Leitungselektronen, die zu einer geringeren Dichte nach dieser Rechnung und damit auch zu kleineren Kopplungskonstanten führen kann. Ein grober Anhaltspunkt für diese Interpretation sind Bandstrukturrechnungen in kristallinem Fe und Ni /Wang et al. 1982/, die eine deutlich geringere Polarisation von s- und p-Elektronen in Ni (verglichen mit Fe) ergeben. Man könnte daher vermuten, daß auch in kristallinem Co eine geringere s-Leitungselektronenpolarisation auftritt (verglichen mit Fe).

Im Falle von SmCoB und GdCoB treten kleinere Werte der Kopplungskonstanten A_{B-Co} als in den Verbindungen mit nichtmagnetischen SE auf. Obwohl die Unterschiede klein sind, könnten sie doch auf ein zusätzliches transferiertes Hyperfeinfeld von den SE-Momenten hinweisen, das entgegengesetzt dem von Co-Momenten erzeugten Feld gerichtet ist. Aus dem mit einem kleineren Fehler behafteten Wert für das transferierte Feld in $Gd_2Co_{14}B$ erhält man unter Annahme einer Leitungselektronenpolarisation am Kernort wie in $La_2Co_{14}B$ mit 3 bzw. 1 Gd-Nachbarn Werte $A_{B-SE} = 0.02$ bzw. $0.06T/SE\text{-Atom}$. Für $Sm_2Co_{14}B$ erhält man ähnliche Werte, wenn man den betragsmäßig größeren Wert einsetzt ($N = 1(3)$: $A_{B-SF} = 0.05(0.02)T/SE\text{-Atom}$) und deutlich größere Werte, wenn der kleinere $|B_{Tr}|$ -Wert eingesetzt wird ($N = 1(3)$: $A_{B-SE} = 0.09(0.03)T/SE\text{-Atom}$).

Die ermittelten transferierten Felder von SE-Momenten sind sehr klein und könnten auch durch die komplizierte Auswertung der Meßergebnisse entstanden sein. Allerdings wurden transferierte Felder von SE-Momenten an B-Kernen mehrfach beobachtet. In ferromagnetischen $SERh_4B_4$ -Verbindungen mit SE = Gd, Dy und Ho fanden Kohara et al. /1983/ B-Resonanzen bei tiefen Frequenzen ($< 10MHz$) und zeigten, daß für SE = Gd ein kleines transferiertes Hyperfeinfeld von etwa $0.4T$ mit einer Richtung antiparallel zu den Gd-Spinmomenten existiert. In paramagnetischen Legierungen wurden aus ^{11}B -Knight-Shift-Messungen ebenfalls transferierte Hyperfeinfelder von $-0.2T$ pro Einheitsspin / NB_B : Creighton et al. 1973/ bzw. $-0.1T$ pro Einheitsspin / $GdRh_4B_4$: Kohara et al. 1983/ ermittelt.

Messungen transferierter Felder an anderen Kernsorten wurden weitaus häufiger durchgeführt, z.B. in $GdAl_2$ /Kaplan et al. 1973/ oder in Gd-Verbindungen mit Zn, Ni, Rh und Ir /Eckrich et al. 1976, Dormann 1977/. Ein direkter Vergleich der Beiträge pro Gd-Moment ist schwierig, weil aufgrund

der größeren Kopplungskonstanten (Gl. 3.3) von s-Elektronen an die Kerne Al, Zn, und La /Campbell 1969, Watson und Bennett 1977/, anderer Abstände und Elektronenstrukturen deutlich andere Hyperfeinfelder zu erwarten sind. Im Falle von GdAl_2 erhält man aus den Literaturangaben einen Wert von $A_{\text{Al-SE}} = 0.22\text{T/SE-Atom}$.

Die geringe Amplitude der in dieser Arbeit ermittelten Kopplungskonstanten $A_{\text{B-SE}}$ ist demnach nicht ungewöhnlich und der Vergleich mit den Literaturdaten von GdAl_2 zeigt zumindest die gleiche Größenordnung, wenn man die größere Kopplungskonstante von s-Elektronen an Al-Kernen berücksichtigt.

5.3.9

Abschließende Bemerkungen

Die Betrachtungen bzw. Analysen der Bor-Spektren wurden angestellt, um nachzuprüfen, ob die auftretenden unterschiedlichen magnetischen Strukturen in den B-Spektren reflektiert werden und ob sich aus den Messungen an den verschiedenen Verbindungen eine allen Legierungen gemeinsame physikalische Größe - die Leitungselektronenpolarisation an B-Kernorten - ableiten läßt. Trotz der Vielfalt der magnetischen Strukturen konnte diese für Fe- und Co-haltige Legierungen in einem relativ engen Bereich bestimmt werden. Die Breite und Struktur der Spektren stimmt für die Fe-Legierungen mit 180° -Wänden mit berechneten anisotropen Dipolfeldern überein. In den Verbindungen mit planarer Anisotropie ist die berechnete Spektrenbreite unter der Annahme von 90° -Wänden zu klein. Möglicherweise ist die Annahme einer kollinearen Drehung der magnetischen Momente in einer Ebene senkrecht zur Wandnormalen nicht immer gerechtfertigt in Verbindungen mit sehr hoher magnetokristalliner Anisotropie eines Untergitters. Nach Rechnungen von Givord et al. /1988/ kann die starke SE-Einionenanisotropie in Domänen zu einer nichtkollinearen Spinstruktur führen, wenn nicht beide Untergitter die tetragonale Achse als leichte Richtung bevorzugen, weil die Umgebungen der SE-Atome und damit auch die Richtungen der Kristallfelder bei $z = 1/2$ gegenüber denen bei $z = 0$ um 90° gedreht sind. Es stellt sich mikroskopisch eine Spinordnung mit Abweichungen der Orientierung der SE-Momente von der leichten Richtung ein. In $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ treten Abweichungen von der leichten Richtung ($[100]$) um $|\Delta\phi|$ von 7° am g-Platz und 13.7° am f-Platz auf /Givord et al. 1988/. Eine ähnliche Fächerstruktur wurde auch für $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ berechnet und auch in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ führt die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld zu Spinstrukturen, in denen die Nd-Momente etwas von der leichten Richtung abweichen /Cadogan et al. 1988/.

In Domänenwänden kann man daher auch kleine lokale, d.h. SE-gitterplatzabhängige Abweichungen von dem Kontinuumsmodell annehmen. Eine Änderung der

Wandstruktur gegenüber der aus dem Kontinuumsmodell abgeleiteten macht sich natürlich besonders stark bemerkbar für Legierungen mit großer antiparallel zur UM-Magnetisierung orientierter SE-Magnetisierung, weil hier die Dipolfelder sehr groß werden. Dies könnte die zu kleinen berechneten Breiten der Fe-haltigen Verbindungen mit planarer Anisotropie erklären.

5.4

Hyperfeinfelder an C-Kernen

Messungen an der Verbindung $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ hatten primär das Ziel, ein von anderen Resonanzen (Bor) unbeeinflusstes Fe-Spektrum zu erhalten, weil die KMR empfindlichen ^{13}C -Kerne ($I = 1/2$) nur eine sehr geringe Häufigkeit von 1.1% besitzen. C-Atome mit einer Elektronenstruktur $[\text{He}]2s^2 2p^2$ im freien Zustand sind wie B-Atome in Legierungen unmagnetisch und man kann daher auch ein transferiertes Hyperfeinfeld wie an B-Kernen erwarten. ^{13}C -Signale sollten also einmal schwächer als ^{57}Fe -Signale sein und - da man ein ähnlich großes Hyperfeinfeld wie an B-Kernorten erwarten kann - wegen ihres kleinen gyromagnetische Verhältnisses von $\gamma/2\pi = 10.75\text{MHz/T}$ im Frequenzbereich unterhalb des Fe-Spektrums auftreten. In Abb. 5.4.1 ist das ^{13}C -Spektrum im Frequenzbereich von 23 bis 32MHz für zwei Impulsabstände τ ($50\mu\text{s}$ und $300\mu\text{s}$) dargestellt. Während man bei dem langen Impulsabstand eine symmetrische Linie erhält, ist für $\tau = 50\mu\text{s}$ das Spektrum zu höheren Frequenzen asymmetrisch. Die Form ähnelt sehr dem B-Spektrum in dieser Verbindung (Abb. 5.3.3) und speziell die relative Breite $\Delta B_{\text{HF}}/\bar{B}_{\text{HF}}$ mit ΔE_{HF} als Linienbreite bei halber maximaler Echoamplitude ist für die C- bzw. B-Linie praktisch gleich (4.7% in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ und 4.9% in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Zu höheren Frequenzen können die Resonanzen wegen der Überlappung mit den intensiven Fe-Signalen nicht eindeutig verfolgt werden. Wie im Falle der B-Spektren werden die C-Signalbeiträge durch die schnellere transversale Relaxation stark gedämpft. Die starke Ähnlichkeit mit dem niederfrequenten

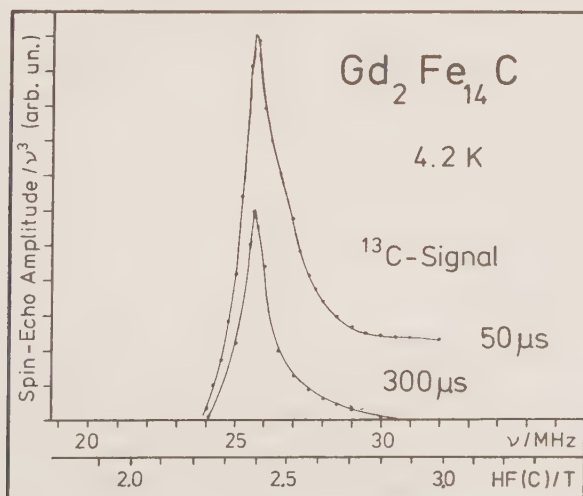


Abb. 5.4.1: ^{13}C -Spin-Echo-Spektrum in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ bei 4.2K im Frequenzbereich 23 bis 32MHz bei Impulsabständen τ von $50\mu\text{s}$ und $300\mu\text{s}$.

Bereich des B-Spektrums und der exakt gleiche B_{HF} -Wert von 2.38T an dem Maximum der Echoamplitude zeigen, daß der Mechanismus zur Erzeugung des C-Hyperfeinfeldes dem des B-Hyperfeinfeldes entspricht.

Durch die intensiveren Fe-Signale ist es nicht möglich, den Bereich hoher Hyperfeinfelder zu detektieren und so die Breite der C-Hyperfeinfeldverteilung mit der maximalen Variation der Dipolfelder in den Wänden zu vergleichen. Die magnetische Struktur und auch die mittleren magnetischen Fe- und Gd-Momente (Tab. 2.1, S. 16) entsprechen praktisch der B-haltigen Probe, sodaß die Dipolfelder an C-Kernorten in den Domänenwänden äquivalent denen in Abb. 5.3.4 dargestellten sind. Daher erreicht auch das transferierte Feld am C-Kernort wie im Falle von B einen Wert von -4.10T (Tab. 5.3.1), und man erhält mit der Annahme, daß nur die 6 nächsten Fe-Nachbarn mit mittleren magnetischen Momenten von $2.2\mu_B$ das transferierte Feld erzeugen (Kap. 5.3.8), einen Wert von $|A_{C-Fe}| = 0.31T/\bar{\mu}_{Fe}$, der natürlich dem Wert A_{B-Fe} entspricht.

Obwohl man ähnliche transferierte Felder am C-Kern und am B-Kern erwarten kann, ist doch der identische Wert erstaunlich. Nach Berechnungen des Hyperfeinfeldes, das ein s-Elektron am Kernort eines freien Atoms erzeugt (Gl. 3.3), sollte das Feld am C-Kern doppelt so groß sein als am B-Kern ($a_{C-s} = 210T/s\text{-El.}$, $a_{B-s} = 104T/s\text{-El.}$, Watson und Bennett 1972), wenn man die gleiche s-Leitungselektronenpolarisation voraussetzt. Die Ergebnisse deuten an, daß in diesen beiden isomorphen Legierungen die Polarisation der s-Leitungselektronen an den Kernorten dieser beiden Atomsorten unbeeinflusst von der Elektronenstruktur ist und die s-Elektronenkopplungskonstanten von freien B- und C-Atomen nur näherungsweise auf metallische Verbindungen übertragen werden können.

5.5

Hyperfeinfelder an Y-Plätzen

In den Legierungen $Y_2Fe_{14}B$ und $Y_2Co_{14}B$ können je zwei separierte Signale von Y-Kernen identifiziert werden (Abb. 5.5.1 und 5.5.2). Aufgrund der deutlich separierten Y-Hyperfeinfelder kann man davon ausgehen, daß die jeweils nieder- bzw. hochfrequenten Signale in den Verbindungen vom gleichen Gitterplatz stammen.

Die Elektronenstruktur freier Y-Atome ist $[Kr] 4d^1 5s^2$. In intermetallischen Verbindungen kommen sie allerdings als Y^{3+} -Ionen vor, sodaß sich das Hyperfeinfeld am Kernort aus Beiträgen von transferiertem Hyperfeinfeld, Dipolfeld und Lorentzfeld ergibt. Im Fall von $Y_2Fe_{14}B$ können die transferierten Felder an beiden Gitterplätzen mit Messungen von Hyperfeinfeldern an Kernen magnetischer Atome verglichen werden (s.u.).

In beiden Verbindungen findet man im unteren Frequenzbereich ein scharfes Signal mit einer relativen Breite von $\Delta\nu/\bar{\nu} = 2 \cdot 10^{-2}$ ($\Delta\nu$ = Breite der Resonanzlinie bei halber maximaler Amplitude). Den höherfrequenten Linien sind ^{11}B -Signale überlagert und im Falle der eisenhaltigen Verbindung auch noch ^{57}Fe -Signalbeiträge. Während das Y-Signal in CoB bei längerem Impulsabstand ($\tau = 500\mu s$) als Dublett hervortritt, bleibt in $YFeB$ die Linie zu tiefen Frequenzen hin asymmetrisch ($\tau = 2500\mu s$). Dies ist - wie in Kap. 5.3 schon ausgeführt - auf die langsame transversale Relaxation und auf Fe-Signale von k_2 -Plätzen zurückzuführen, die nach Mößbauerdaten in diesem Frequenzbereich auftreten /Deppe et al. 1987/ und ähnlich langsam relaxieren wie Y-Kerne (Kap. 5.7). Berücksichtigt man Signalamplituden von der Größe der unverfälschten k_1 -Linie um 44.2MHz bei diesem Impulsabstand, so ergibt sich auch hier eine nahezu symmetrische Y-Linie.

Um die beiden Linien den Gitterplätzen zu zuordnen, sollen zunächst die Linienformen mit Hilfe der Dipolfelder analysiert und später mit Messungen anderer intermetallischer Legierungen verglichen werden.

Zur Berechnung von $B_{Dip}(Y)$ wurde im Falle der Co-haltigen Probe wegen der kleinen magnetokristallinen Anisotropie in der (001)-Ebene vernachlässigbare Magnetisierungsrotation in der Kugel und die magnetischen Co-Momente auf allen Gitterplätze als $1.39\mu_B$ angenommen. Wie im Fall von Bor in den Co-haltigen Verbindungen kann das Dipolfeld an den kristallographisch äquivalenten vier Y-Plätzen in der Einheitszelle beschrieben werden durch die Gleichung

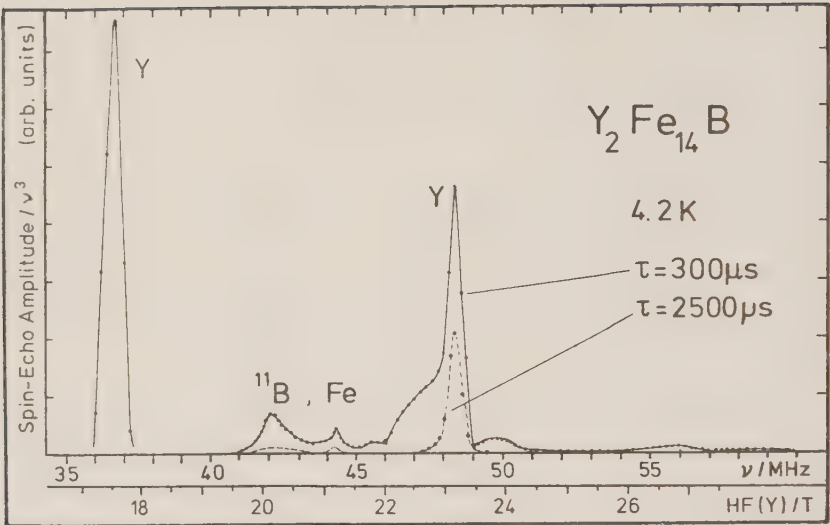


Abb. 5.5.1: Spin-Echo-Spektrum von $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei $\tau = 300\mu\text{s}$ und $2500\mu\text{s}$ im Frequenzbereich 35 bis 60 MHz mit den beiden intensiven Y-Signalen. Signalbeiträge im Bereich 41-46 MHz und oberhalb 49 MHz sind ausschließlich ^{11}B und ^{57}Fe zuzuordnen.

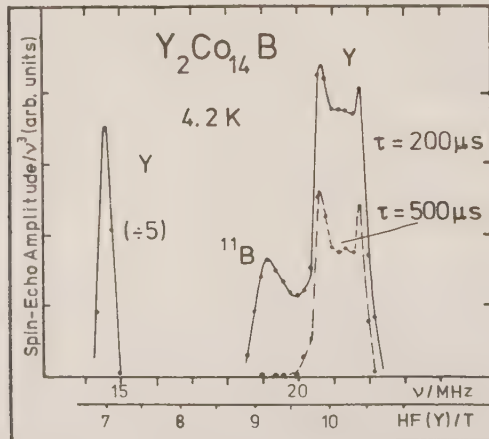


Abb. 5.5.2: Spin-Echo-Spektrum von $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ bei $\tau = 200\mu\text{s}$ (durchgezogene Linie) bzw. $\tau = 500\mu\text{s}$ (gestrichelte Linie). Wegen der hohen Y-Signalamplitude um 14.6 MHz wurden diese Amplituden um einen Faktor 5 erniedrigt.

5.5

Hyperfeinfelder an Y-Plätzen

In den Legierungen $Y_2Fe_{14}B$ und $Y_2Co_{14}B$ können je zwei separierte Signale von Y-Kernen identifiziert werden (Abb. 5.5.1 und 5.5.2). Aufgrund der deutlich separierten Y-Hyperfeinfelder kann man davon ausgehen, daß die jeweils nieder- bzw. hochfrequenten Signale in den Verbindungen vom gleichen Gitterplatz stammen.

Die Elektronenstruktur freier Y-Atome ist $[Kr] 4d^1 5s^2$. In intermetallischen Verbindungen kommen sie allerdings als Y^{3+} -Ionen vor, sodaß sich das Hyperfeinfeld am Kernort aus Beiträgen von transferiertem Hyperfeinfeld, Dipolfeld und Lorentzfeld ergibt. Im Fall von $Y_2Fe_{14}B$ können die transferierten Felder an beiden Gitterplätzen mit Messungen von Hyperfeinfeldern an Kernen magnetischer Atome verglichen werden (s.u.).

In beiden Verbindungen findet man im unteren Frequenzbereich ein scharfes Signal mit einer relativen Breite von $\Delta\nu/\bar{\nu} = 2 \cdot 10^{-2}$ ($\Delta\nu$ = Breite der Resonanzlinie bei halber maximaler Amplitude). Den hochfrequenten Linien sind ^{11}B -Signale überlagert und im Falle der eisenhaltigen Verbindung auch noch ^{57}Fe -Signalbeiträge. Während das Y-Signal in $YCoB$ bei längerem Impulsabstand ($\tau = 500\mu s$) als Dublett hervortritt, bleibt in $YFeB$ die Linie zu tiefen Frequenzen hin asymmetrisch ($\tau = 2500\mu s$). Dies ist - wie in Kap. 5.3 schon ausgeführt - auf die langsame transversale Relaxation und auf Fe-Signale von k_2 -Plätzen zurückzuführen, die nach Mößbauerdaten in diesem Frequenzbereich auftreten /Deppe et al. 1987/ und ähnlich langsam relaxieren wie Y-Kerne (Kap. 5.7). Berücksichtigt man Signalamplituden von der Größe der unverfälschten k_1 -Linie um 44.2MHz bei diesem Impulsabstand, so ergibt sich auch hier eine nahezu symmetrische Y-Linie.

Um die beiden Linien den Gitterplätzen zu zuordnen, sollen zunächst die Linienformen mit Hilfe der Dipolfelder analysiert und später mit Messungen anderer intermetallischer Legierungen verglichen werden.

Zur Berechnung von $B_{Dip}(Y)$ wurde im Falle der Co-haltigen Probe wegen der kleinen magnetokristallinen Anisotropie in der (001)-Ebene vernachlässigbare Magnetisierungsrotation in der Kugel und die magnetischen Co-Momente auf allen Gitterplätze als $1.39\mu_B$ angenommen. Wie im Fall von Bor in den Co-haltigen Verbindungen kann das Dipolfeld an den kristallographisch äquivalenten vier Y-Plätzen in der Einheitszelle beschrieben werden durch die Gleichung

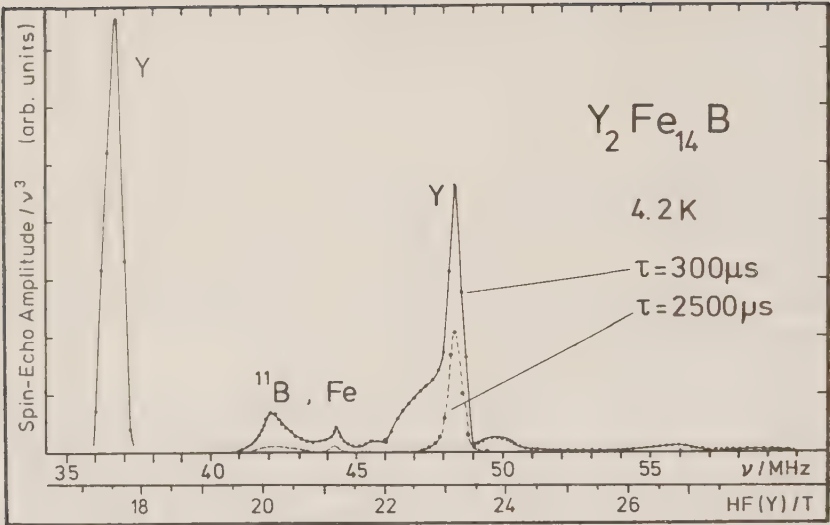


Abb. 5.5.1: Spin-Echo-Spektrum von $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei $\tau = 300\mu\text{s}$ und $2500\mu\text{s}$ im Frequenzbereich 35 bis 60 MHz mit den beiden intensiven Y-Signalen. Signalbeiträge im Bereich 41-46 MHz und oberhalb 49 MHz sind ausschließlich ^{11}B und ^{57}Fe zuzuordnen.

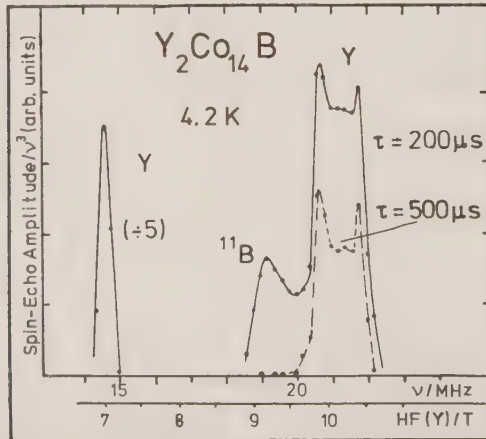


Abb. 5.5.2: Spin-Echo-Spektrum von $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ bei $\tau = 200\mu\text{s}$ (durchgezogene Linie) bzw. $\tau = 500\mu\text{s}$ (gestrichelte Linie). Wegen der hohen Y-Signalamplitude um 14.6 MHz wurden diese Amplituden um einen Faktor 5 erniedrigt.

$$B_{\text{Dip}} = a \pm b \cdot \sin 2\phi \quad (5.5.1)$$

wobei a und b gitterplatzspezifische Konstanten sind und ϕ den Winkel der Magnetisierung mit der $[100]$ -Achse angibt. In Abb. 5.5.3 sind die Ergebnisse der Rechnungen für die beiden Plätze dargestellt. Die Linien sind jeweils zweifach entartet. Während sich die mittlere Verschiebung a an den beiden Plätzen nur wenig unterscheidet ($a(4f) = -0.1T$, $a(4g) = -0.11T$), ist die gesamte Aufspaltung $2b$ als Breite der Resonanzlinie mit Werten von $0.3T$ (0.6MHz) am $4f$ -Platz und $0.04T$ (0.17MHz) am $4g$ -Platz deutlich verschieden. Die gemessenen Breite bei halber maximaler Amplitude von 0.3MHz für das Signal um 14.6MHz und etwa 1MHz für das Signal um 21.2MHz sind den berechneten Werten ähnlich, so daß man dem $4g$ -Platz das niedrige und dem $4f$ -Platz das hohe transferierte Hyperfeinfeld zuordnen kann.

Das Y-Signal um 21.2MHz besteht aus zwei asymmetrischen Linien mit Maxima bei 20.7 und 21.8MHz . Weil durch die Wandverstärkung (Gl. 3.16) höhere Signalintensitäten aus der Wandmitte zu erwarten sind, und sich die Rate der transversalen Relaxation in den sehr breiten Wänden nicht sehr stark von der in Domänen unterscheidet, liegt es nahe, die beiden Peaks Resonanzen aus dem Zentralbereich der Wände zuzuordnen. Das Signal aus den Domänen würde demnach um 21.3MHz zu erwarten sein.

An den Y-Plätzen in $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wurden die Dipolfelder in den 180° -Wänden unter den gleichen Voraussetzungen wie für Fe- und B-Gitterplätze berechnet, aber mit Wandbreiten von 8nm . Die Ergebnisse sind in der Abb. 5.5.4 dargestellt. Die maximale Variation ist an den beiden Plätzen für die beiden Richtungen der Wandnormalen e_ξ näherungsweise gleich ($0.45T$ für $e_\xi \parallel [010]$ bzw. $0.6T$ wenn $e_\xi \parallel [110]$). Liegt e_ξ jedoch parallel zur Diagonalen, gibt es für die $4f$ -Kernorte eine deutliche Aufspaltung, die in der Wandmitte 0.8MHz beträgt. Danach würde man - weil in dieser Verbindung die transversale Relaxation offensichtlich wenig von der Position in der Wand abhängt (Kap. 5.3) - eine asymmetrisch verbreiterte Linie erwarten. Die Analyse unterstützt also auch in der Fe-haltigen Legierung die Vermutung, daß am $4f$ -Platz das höhere transferierte Hyperfeinfeld auftritt.

Die Kopplungskonstanten $A_{Y-UM} = \bar{B}_{\text{HF}}(Y)/N \cdot \mu_{\text{LM}}$ für die beiden Y-Plätze mit 16 nächsten Übergangsmetallnachbarn und mittleren magnetischen Momenten von $\bar{\mu}_{\text{Fe}} = 2.2\mu_B$ und $\bar{\mu}_{\text{Co}} = 1.29\mu_B$ sind in Tab. 5.5.1 angegeben. Korrekturen durch Dipolfelder wurden dabei nicht berechnet, für den $4f$ -Platz in $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ wurde eine Resonanzfrequenz von 21.2MHz angenommen.

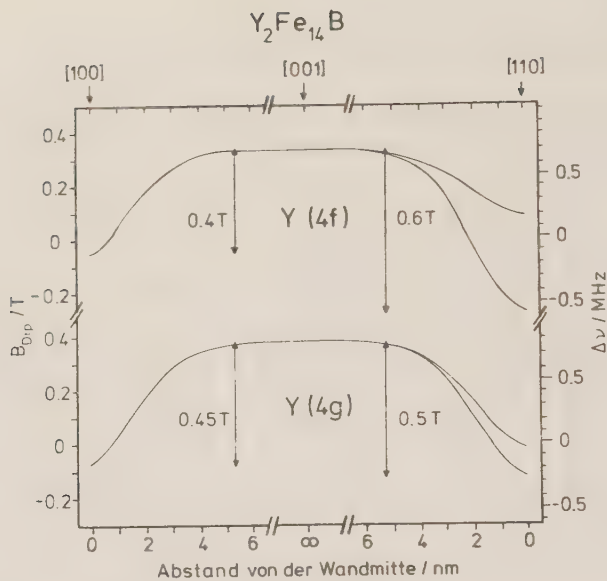


Abb. 5.5.3: Dipolfeld an Y-Kernen in $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ unter der Annahme einer vernachlässigbaren Magnetisierungsrotation in Umgebung eines betrachteten Korns.

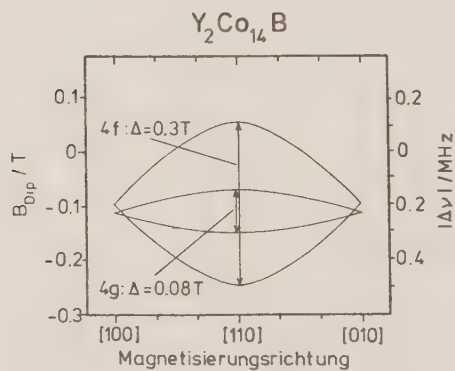


Abb. 5.5.4: Variation des Dipolfeldes an Y-Kernen in 180° -Wänden in $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit Richtungen der Wandnormalen von $\mathbf{e}_\xi \parallel [100]$ bzw. $[110]$. Es wurde eine Wandbreite von 8 nm angenommen.

UM	$ A_{Y-UM}(4f) $	$ A_{Y-UM}(4g) $
Fe	0.66	0.50
Co	0.46	0.31

Tab. 5.5.1: Kopplungskonstanten $|A_{Y-UM}|$ in $Y_2UM_{14}B$ -Verbindungen mit UM = Fe und Co. Die Werte sind in T/ μ_B angegeben.

Aus Literaturdaten von $B_{HF}(Y)$ -Werten in intermetallischen UM_xY -Legierungen /Oppelt und Buschow 1973, Figiel et al. 1976/ geht hervor, daß das transferierte Hyperfeinfeld sehr stark vom Abstand zu den magnetischen Momenten abhängt. Bei kleinen Abständen und geringer Variation findet man hohe Kopplungskonstanten, während bei größerer Variation drastische Verringerung zu beobachten ist. Am 4g-Platz ist sowohl der Mittelwert der Abstände als auch deren Variation größer als am 4f-Platz, sodaß die oben durchgeführte Zuordnung aufgrund der Linienform hier bestätigt wird.

Mößbauermessungen an Gd-, Dy- /Berthier et al. 1986/ und Tm-Kernen /Gubens et al. 1987/ zeigen, daß am 4f-Platz etwas höhere Hyperfeinfelder auftreten als am 4g-Platz. Die Atome sind jedoch magnetisch, so daß man das Hyperfeinfeld am Kernort eines freien Ions im Zustand 3+ subtrahieren muß /Berthier et al. 1986/, um näherungsweise die transferierten Felder vom Fe-Untergitter zu erhalten. Die Magnituden dieser Beiträge sind natürlich viel größer als die hier bestimmten Y-Hyperfeinfelder, weil die Kopplungskonstante eines s-Elektrons an einem Y-Kern (Gl. 3.3) viel kleiner ist als die an einem Kern der oben genannten Seltenenerden /Campbell 1969/. Indes sollte das Verhältnis der transferierten Felder an den beiden Gitterplätzen in den verschiedenen Verbindungen näherungsweise konstant sein. Mit den Werten aus den beiden angegebenen Arbeiten erhält man die in Tab. 5.5.2 aufgeführten Werte, die nur eine geringe Streuung aufweisen.

SE	Y	Gd	Dy	Tm
$B_{Tr}(4f)/B_{Tr}(4g)$	1.35	1.27	1.40	1.25

Tab. 5.5.2: Verhältnis der transferierten Felder an den 4f- und 4g-Plätzen in $SE_2Fe_{14}B$ -Verbindungen. Die Daten der Gd-, Dy- und Tm-Legierungen sind verschiedenen Arbeiten entnommen (s. Text).

Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß der Beitrag B_{LEP} , die Leitungselektronenpolarisation durch das 4f-Moment am gleichen Gitterplatz, nur unbedeutend zum Hyperfeinfeld an den Gd-, Dy- und Tm-Kernorten beiträgt.

Die Hyperfeinfelder an Co-Kernorten werden im wesentlichen durch Polarisierung der s-Rumpfelektronen von den atomeigenen 3d-Elektronen erzeugt, wobei man Kopplungskonstanten A_{Spin} im Bereich $11\text{T}/\mu_B$ /Bohner et al. 1986/ bis $13\text{T}/\mu_B$ /Streever 1979/ an das Spinnmoment und $A_{\text{Bahn}} = +65\text{T}/\mu_B$ an das Bahnmoment /Streever 1979, Hirose und Nakamura 1982/ annehmen kann. Die mittlere magnetischen Co-Momente von etwa $1.4\mu_B$ in den $\text{SE}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ -Verbindungen und das hohe gyromagnetische Verhältnis des KMR-empfindlichen ^{59}Co -Kerns ($\gamma/2\pi = 10.003\text{MHz/T}$) lassen die Co-Spektren im wesentlichen bei Frequenzen oberhalb 100MHz erscheinen. Mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer können daher nur Resonanzen von Plätzen mit kleinen magnetischen Momenten erfaßt werden. Die Messungen an den Verbindungen $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ und $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ sind in der Abb. 5.6.1 dargestellt. Diese Spektren ergänzen die von anderen Gruppen ausgeführten Messungen an $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ /Kapusta et al. 1986, Berthier et al. 1988/, $\text{La}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ /Wojcik et al. 1987/ und $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ /Kapusta et al. 1986, Jedryka et al. 1989/ im unteren Frequenzbereich. Nimmt man an, daß wegen der kleinen magnetischen Sm-Momente das in Abb. 5.6.1 dargestellte Spektrum typisch für den Fall für den Fall $\mu_{\text{SE}} = 0$ ist, kann man Vergleiche mit Literaturdaten ziehen. Im Falle von $\text{SE} = \text{Y}$ und La entspricht die untere Spektrumsgrenze der in Abb. 5.6.1 wiedergegebenen, wobei das Spektrum von $\text{La}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ auch in der Struktur dem angegebenen ähnelt. Dieser Teil des Spektrums wird von mehreren Autoren /Kapusta, Berthier/ Resonanzen von 4e-Plätzen zugeordnet, weil einerseits die niedrigen Intensitäten dafür sprechen und auch die jeweils zwei SE- und B-Nachbarn durch Elektronentransfer in das 3d-Band von Co das magnetische Co-Moment erniedrigen und daher ein kleineres Hyperfeinfeld zu erwarten ist. In $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ besteht das Spektrum im Bereich von etwa 85-97MHz aus zwei überlagerten Linien, die offensichtlich durch den Einfluß der großen magnetischen Gd-Momente in $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ verschoben und getrennt werden. Verantwortlich für solch eine Versetzung können mehrere Mechanismen sein: Dipolfelder von SE-Momenten, transferierte Felder von SE-Spinnmomenten, oder eine 3d-4f-Wechselwirkung. Die Dipolfelder an Co-Kernen auf 4e-Plätzen für sehr breite Domänenwände (vgl. Kap. 5.3.3) sind in Abb. 5.6.2 dargestellt, wobei mittlere Co-Momente von $1.4\mu_B$ und SE-Momente von $0.7\mu_B$ ($\text{SE} = \text{Sm}$) bzw. $7\mu_B$ ($\text{SE} = \text{Gd}$) angenommen wurden. Wie im Falle von B lassen sich die Dipolfelder an 4e-Plätzen mit Gl. 5.3.3 beschreiben mit Werten von $a \approx 0$ und $b = 0.15\text{T}$ bzw. 0.45T für $\text{SE} = \text{Sm}$ bzw. Gd . Man erwartet symmetrische Linien, die allerdings im Spektrum nicht zu sehen sind. Der Abstand der beiden Maxima beträgt in $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ etwa 8MHz (0.8T) und der Abstand des

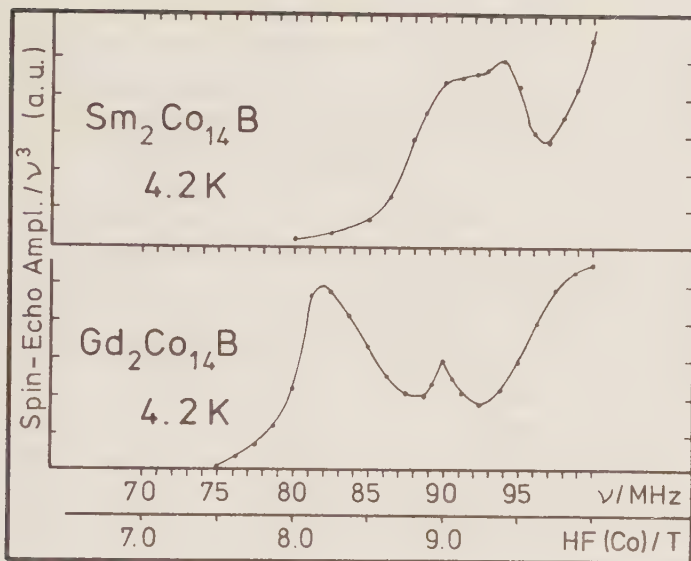


Abb. 5.6.1: ^{59}Co -Spin-Echo-Spektren für die Verbindungen $\text{Sm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ und $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ bei einem Impulsabstand von $20\mu\text{s}$ und einer Temperatur von 4.2K .

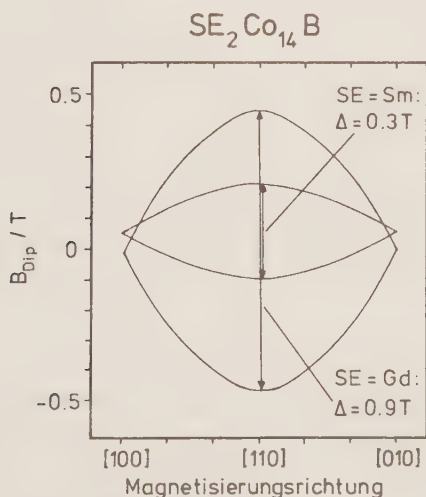


Abb. 5.6.2: Dipolfeld an $\text{Co}(4e)$ -Plätzen für eine Magnetisierungsrotation in der tetragonalen Ebene und sehr breiten Domänenwänden.

Maximums von der Schulter etwa 0.35MHz (0.35T), was mit der maximalen Variation der Dipolfelder (0.9T für SE = Gd, 0.3T für SE = Sm) übereinstimmt. Wenn die Verbreitung nur auf anisotrope Dipolfelder in der Ebene zurückzuführen ist, würde dies bedeuten, daß auch das magnetische Moment an Co(4e)-Atomen unabhängig von der Orientierung in dieser Ebene ist. Die Verschiebung zu tieferen Frequenzen im Spektrum von $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ kann allerdings nicht mit diesem Hyperfeinfeldbeitrag erklärt werden und auch die Differenz der Lorentzfelder von 0.2T für diese Verbindungen ist nicht ausreichend. Die Systematik der Verschiebung zu tieferen Frequenzen in der Reihenfolge Y - Sm - Gd scheint vielmehr auf eine Wechselwirkung des Co-Momentes an 4e-Plätzen mit den SE-Spinmomenten hinzuweisen, die auch in dieser Reihenfolge anwachsen.

5.7

Relaxationszeiten

Wie in Kap. 3.4 schon angedeutet, ist es bisher nicht befriedigend geklärt, welche Mechanismen die longitudinale und transversale Relaxation in magnetisch ungesättigten Proben hervorrufen. In diesem Kapitel werden Meßergebnisse an $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ -Verbindungen vorgestellt und qualitativ interpretiert.

Zunächst werden hyperfeinfeldabhängige T_1 - und T_2 -Messungen an ^{10}B in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ vorgestellt. Im zweiten Teil werden die transversalen Relaxationsraten ($1/T_2$) von den fünf Kernsorten, die in Fe-haltigen Verbindungen mit axialer Anisotropie eingebaut sind, interpretiert.

In den Fe-Legierungen mit axialer Anisotropie war es möglich, Hyperfeinfelder bestimmten Positionen in den Wänden zuzuordnen (Kap. 5.3.3). Damit können natürlich auch Relaxationszeiten positionsabhängig bestimmt werden. Typische Messungen der longitudinalen und transversalen Relaxation von ^{10}B -Kernen in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind in Abb. 5.7.1 dargestellt. Während T_2 -Messungen unempfindlich gegen Variationen der B_1 -Feldstärke sind, muß bei T_1 -Messungen dieser Parameter sehr genau justiert werden, um reproduzierbare und aussagefähige Ergebnisse zu erhalten /Erdmann 1983/. Die Messungen lassen sich befriedigend mit einer Exponentialfunktion (Gl. 3.19/3.21) anpassen. Beide Zeitkonstanten (T_1 und T_2) sind stark von der Position in der Wand abhängig. Dies erklärt, warum die angewandte Meßmethode mit den langen Impulsabständen erfolgreich in der Eliminierung von Wandsignalen ist.

Während sich die T_1 -Werte in den Zentralbereichen der Wand nicht ändern, ist für die T_2 -Werte noch eine Zunahme der Werte für Positionen in der Wandmitte erkennbar. Der wesentliche Mechanismus für die transversale Relaxation ist wahrscheinlich die Bewegung der Domänenwände (s.u.) und der Anstieg der Zeitkonstanten für Kerne in Zentralbereichen könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil der Wände in der Nähe oder in Pinning--Zentren weniger beweglich ist. Signalbeiträge von Kernen in solchen Regionen erhöhen natürlich die gemittelte Zeitkonstante.

Die transversalen Relaxationsraten T_2^{-1} der verschiedenen Kernsorten ^{10}B , ^{11}B , ^{13}C , ^{57}Fe und ^{89}Y , die in Fe-haltigen-Verbindungen mit der leichten Richtung parallel zu c-Achse und demnach gleicher Wandstruktur wurden bei Frequenzen gemessen, die Hyperfeinfeldern in Randbereichen der Wände entsprechen. Abb 5.7.2. gibt die Ergebnisse wieder. Dabei entspricht die Länge der Balken der Variation der $1/T_2$ -Werte bei Messungen in verschiedenen Legierungen, an Gitterplätzen oder für Mehrfachmessungen.

Obwohl die Unsicherheit bei der Angabe der Werte teilweise sehr groß ist, kann man doch eine Abhängigkeit vom g-faktor-magnetischen Verhältnis erkennen.

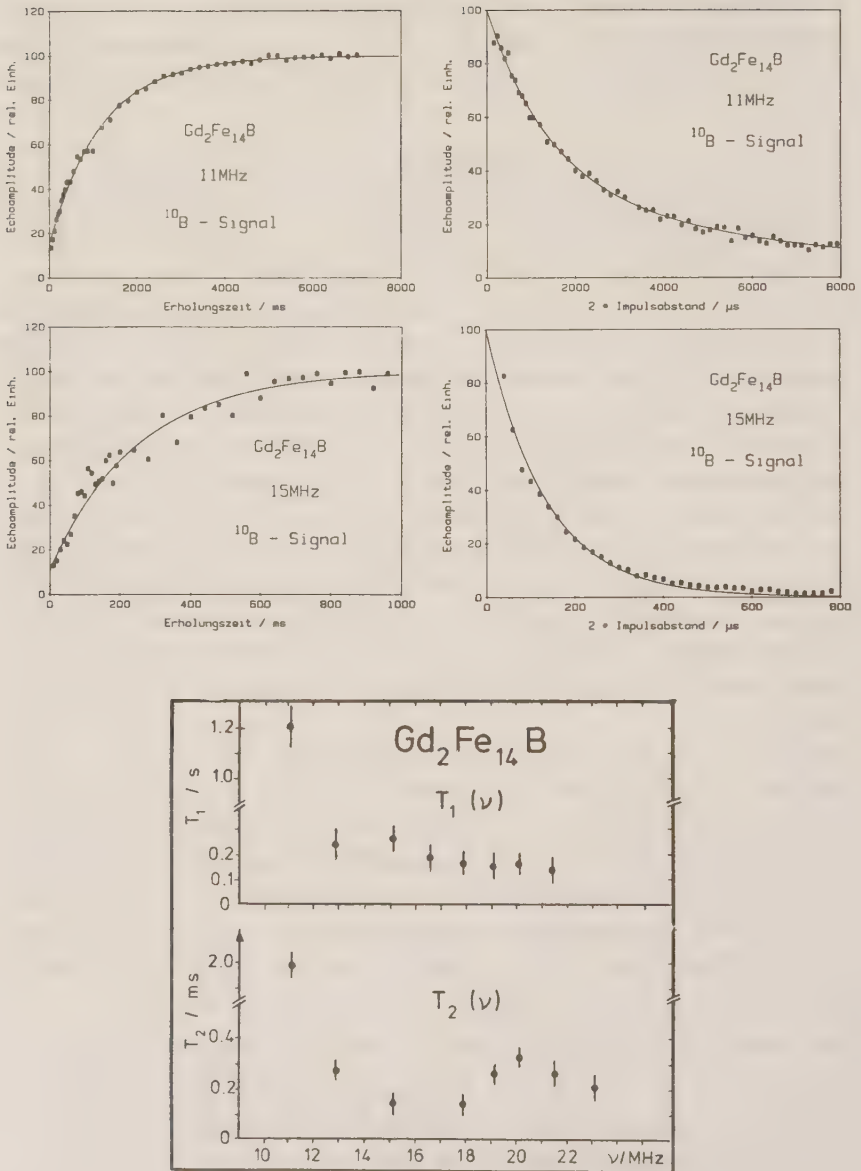


Abb. 5.7.1: Typische Relaxationsmessungen von ^{10}B -Kernen in $Gd_2Fe_{14}B$ bei 4.2K und Zusammenfassung der Ergebnisse (unten).

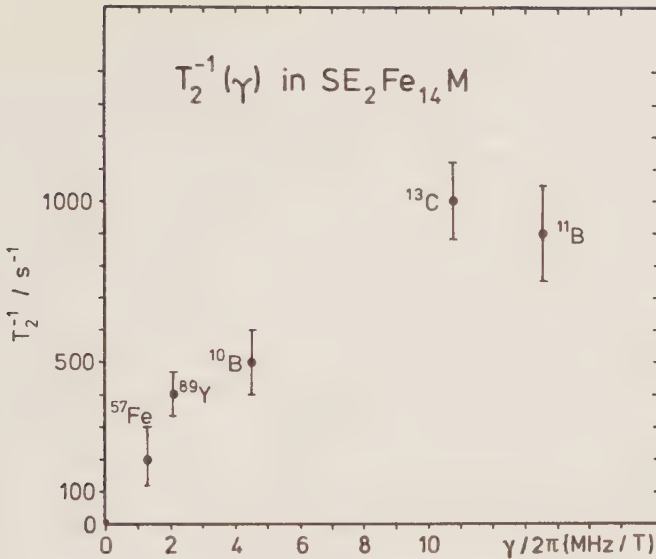


Abb 5.7.2: Transversale Relaxationsraten $1/T_2$ für verschiedene Kernsorten in $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{M}$ -Verbindungen mit axialer Anisotropie und Signalen aus domänennahen Bereichen.

Die transversale Relaxation läßt sich rein anschaulich erklären durch ein fluktuierendes magnetisches Feld an den Kernorten /Abragam 1961/, wobei sich das Spektrum dieser Fluktuationen als Fouriertransformierte in der Form des Spin-Echo-Zerfalls widerspiegelt. Bei einem exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstanten T_2 liegt also eine Lorentzlinie vor mit einer gesamten Breite bei halber maximaler Amplitude von $\Delta\omega = 1/(2\pi T_2)$ bzw. $\Delta B = 1/(\nu T_2)$. In der Literatur werden im wesentlichen zwei Wechselwirkungen zur Erklärung der transversalen Relaxation diskutiert: die Dipol-Dipol- und die Suhl-Nakamura-Wechselwirkung. Bei dem ersten Mechanismus werden die Feldfluktuationen von benachbarten Kernen hervorgerufen /Abragam 1961/. Die Wechselwirkung ist somit sehr lokal mit einer $\sim 1/r^3$ Abstandsabhängigkeit. Die Suhl-Nakamura-Wechselwirkung /Suhl 1964/ ist wesentlich weitreichender, weil durch den Übergang eines Kernmomentes auf ein anderes Energieniveau ein virtuelles Magnon angeregt wird, das von einem anderen Kern absorbiert wird. Als Abstandsabhängigkeit ergibt sich $e^{-\alpha r}/r$. Dieser Prozeß findet unter Energieerhaltung statt, da bei der transversalen Relaxation keine Energie aus dem Kernspinsystem abgegeben wird. Daraus wird schon deutlich, daß im Fall der hier vorliegenden breiten Linien dieser Prozeß nicht wesentlich sein kann, weil das emittierte

virtuelle Magnon nur an einem Kern absorbiert werden kann, der praktisch eine identische Resonanzfrequenz wie sein Wechselwirkungspartner hat. Im Fall von amorphen $(\text{FeCo})_{80}\text{B}_{20}$ - und $(\text{FeNi})_{80}\text{Fe}_{20}$ -Legierungen mit sehr breiten ^{11}B - Linien wurde die Magnitude dieses Prozesses berechnet und um Größenordnungen zu klein herausgefunden, um die transversale Relaxation von ^{11}B zu erklären /Erdmann et al. 1983/. Auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann nicht wesentliche Ursache sein, da in der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ -Probe praktisch nur Gd-Kerne magnetische Momente aufweisen und daher ^{13}C -Kerne (1.1% Häufigkeit) viel langsamer relaxieren sollten als B-Kerne (82% Häufigkeit) in der $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindung. Vielmehr scheint nach den Ergebnissen die transversale Relaxation näherungsweise abhängig vom gyromagnetischen Verhältnis der jeweiligen Kernsorte zu sein. Dies bedeutet, daß an den verschiedenen Kernen ähnliche Amplituden und Linienbreiten der fluktuierenden magnetischen Felder vorherrschen. Als Mechanismus mit ähnlicher Stärke an allen Kernen in domänen nahen Bereichen kommt nur eine Bewegung der Domänenwände in Frage, die Fluktuationen von $\Delta B \approx 0.1\text{mT}$ hervorruft. Dieser Wert wurde mit der oben angegebenen Gleichung aus der mittleren Steigung in Abb. 5.7.2 ermittelt. Um so geringe Variationen zu erzeugen, sind nur sehr kleine Auslenkungen der Wände notwendig und solch schwache Wandbewegungen könnten durch thermische Anregung hervorgerufen werden.

6 Vergleich mit anderen intermetallischen Legierungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse der Messungen in den einzelnen Legierungen wurden nur untereinander verglichen, um daraus Rückschlüsse auf bestimmte Hyperfeinwechselwirkungen ziehen zu können. Es ist aber auch interessant, diese Ergebnisse mit Messungen in anderen intermetallischen Verbindungen zu vergleichen und in diese einzuordnen. Die Diskussion wird dabei auf Messungen an Fe, Y und B beschränkt, Co- und C-Hyperfeinfelder werden nicht behandelt.

Die hohen Hyperfeinfelder an Fe-Kernen machen es für einen Vergleich überflüssig, Dipol- und Lorentzfelder zu berücksichtigen, so daß Literaturwerte direkt übernommen werden können. Nach Abb. 5.2.7 liegen die Hyperfeinfelder in den meisten Legierungen in einem Bereich $30T \lesssim B_{HF}(Fe) \lesssim 38T$. In den Fe-reichen SE_6Fe_{23} -Verbindungen treten an einzelnen Gitterplätzen zwar auch ähnlich hohe Hyperfeinfelder auf, die Variation der B_{HF} -Werte ist allerdings mit 10T deutlich größer /Gubbens et al. 1978/. Nach den Hyperfeinfeldern bzw. magnetischen Momenten sind die $SE_2Fe_{14}B$ -Verbindungen in die oberste Stufe der metallischen Fe-Verbindungen einzuordnen, wobei besonders die Werte am j_2 -Platz die bisher bekannten maximalen Werte bis auf eine Ausnahme (Tm_2Fe_{17} : $B_{HF} = 42T$, Gubbens et al. 1974) übertreffen.

Die transferierten Hyperfeinfelder an beiden Y-Kernorten in den Fe- und Co-Legierungen sind im Vergleich zu anderen SE_xUM_y -Verbindungen mit x:y-Verhältnissen im Bereich 3 bis 8.5 nicht ungewöhnlich hoch. Das Hyperfeinfeld am $4g$ -Platz ist sogar auffallend niedrig. Man findet hier auch in Legierungen mit deutlich kleineren mittleren magnetischen Momenten der UM-Atome Fe und Co ähnlich oder sogar etwas höhere Werte /Oppelt und Buschow 1973, Figiel et al. 1976/. Dies unterstreicht die im Kap. 5.3.5 aufgezeigte Vermutung, daß das transferierte Hyperfeinfeld am Y-Kernort durch lokale Größen wie Anzahl und Abstand zu den nächsten Nachbarn stark beeinflusst wird. Der $B_{HF}(Y)$ -Wert in α -Fe von -22.6T /Oppelt und Buschow 1973/ fügt sich auch in dieses Bild ein.

Das Hyperfeinfeld an B-Kernorten in verschiedenen intermetallischen UM-B-Verbindungen nimmt Werte bis zu 3T an und es ist daher notwendig, wie für die $SE_2UM_{14}B$ -Legierungen Beiträge von Dipol- und Lorentzfeldern zu berücksichtigen, um transferierte Felder bzw. Kopplungskonstanten miteinander vergleichen zu können. Zur Berechnung der Dipolfelder wurden die Strukturparameter von Wyckhoff /1965/ übernommen. Sind diese nicht bekannt, wurde mit den isomorphen Strukturparametern und den Gitterkonstanten der betrachteten Struktur gerechnet. Auch die Anisotropiekonstanten sind

meistens nicht bestimmt worden. Da aber die Legierungen kleine magnetokristalline Anisotropien aufweisen und man daher breite Wände erwarten kann, wurden die Dipolfelder an den B-Kernorten mit den Strukturmatrizen berechnet (Kap. 8.1) und die Richtung der Magnetisierung im Kristall verändert, um den Bereich maximaler Variation zu erhalten. Als Werte für Lorentzfelder wurden Domänenwerte ($B_{\text{Lor}} = \mu_0 M_S / 3$) eingesetzt.

Die aus Literaturangaben stammenden B-Hyperfeinfelder, mittleren magnetischen Momente, Sättigungsmagnetisierungen und leichten Richtungen der Magnetisierung sind zusammen mit den berechneten Dipol-, Lorentz- und transferierten Feldern sowie der Anzahl der nächsten ÜM-Nachbarn und dem mittleren B-ÜM-Abstand in Tab. 6.1 dargestellt. Im Falle von B in α -Fe wurde eine oktaedrische Umgebung mit B-Fe-Abständen von 0.21nm wie in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ angenommen. Die transferierten Felder variieren in einem weiten Bereich von $B_{\text{Tr}} \approx 1.1 \dots 4.10\text{T}$ für ÜM = Fe bzw. $B_{\text{Tr}} \approx 0.53 \dots 1.28\text{T}$ für ÜM = Co und sind wegen der unterschiedlichen Umgebungen und mittleren magnetischen Momente nicht direkt vergleichbar. Ein besseres Maß für die Stärke der Kopplung B-ÜM sind die Kopplungskonstanten $A_{\text{B-ÜM}}$ (Gl. 5.3.5), die in Abb. 6.1 in Abhängigkeit von dem mittleren Abstand dargestellt sind. Dabei gibt die vertikale Länge der Balken die Unsicherheit $\Delta A_{\text{B-ÜM}}$ in den Dipolfeldern an bzw. in amorphen Legierungen die Unsicherheit in der Anzahl der nächsten Nachbarn. Die horizontalen gestrichelten Linien geben den Bereich der nächsten Nachbarabstände an.

In der Abbildung ist für beide ÜM-Sorten ein deutlicher Trend zu größeren Kopplungskonstanten bei kürzeren B-ÜM-Abständen zu erkennen, der auf einen stark lokalen Charakter des transferierten Hyperfeinfeldes am B-Kernort hinweist. Dieses Merkmal wurde schon von Wojcik et al. /1984/ bei Messungen an B in Co_3B mit geringer Substitution von Co durch Fe festgestellt. $A_{\text{B-ÜM}}$ ist eine stark abstandsabhängige Funktion, was die Angabe eines Zahlenwertes etwas unsicher macht, wenn die Abstände zu den nächsten ÜM-Nachbarn streuen. Dies ist besonders deutlich für FeB zu sehen, wo eine große Variation auftritt ($\Delta d_{\text{B-ÜM}} \approx 0.014\text{nm}$). Eine Beschränkung auf kürzere Abstände (und weniger Nachbarn) würde den Zahlenwert natürlich erhöhen, allerdings wäre dies ein willkürliches Verfahren.

Sowohl in den $\text{Se}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - als auch die $\text{Se}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ -Verbindungen liegen die Werte im höchsten Bereich und speziell bei den Fe-haltigen Legierungen ist die Erhöhung gegenüber den anderen Verbindungen (bis auf FeB) sehr deutlich. Nach Givord et al. /1985/ zeigen Neutronenmessungen und Magnetisierungsmessungen an $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ einen Unterschied der Mittelwerte $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$. Die Differenz von $-0.20\mu_B$, d.h. antiparallel zur Magnetisierung, führen die Autoren auf eine 4s-Leitungselektronenpolarisation zurück, die in ähnli-

Legierung	FeB	t-Fe ₃ B	o-Fe ₃ B	Fe ₂ B	FeB	Fe ₈₀ B ₂₀	o-Co ₃ B	Co ₂ B	Co ₈₀ B ₂₀
$\bar{B}_{\text{HF}} / \text{T}$	4.63 ¹	-2.49 ²	≈-2.65 ³	-2.99 ⁴	-0.94 ⁶	-2.64 ⁷	-0.83 ²	-0.45 ⁹	-0.88 ⁷
N_{UM}	6	9	6	8	7	8 - 9 ¹⁰	6	8	6.6 ¹⁰
$\bar{d}_{\text{B-UM}}/\text{nm}$	0.21	0.22 ²	2.09	2.18	2.17	2.23	2.04	2.18	2.07
$\bar{\mu}_{\text{UM}}/\mu_{\text{B}}$	2.2	2.10 ²	2.10 ²	1.92 ⁵	1.12 ⁵	2.00 ⁷	1.10 ²	0.76 ⁵	1.30
B_{Lor}/T	-	0.61	0.61	0.54	0.26	0.62	0.34	0.21	0.40
$B_{\text{Dip}}^{\text{max}}/\text{T}$	-	0.05	0.12	0.16	0.10	-	0.07	0.06	-
$B_{\text{Dip}}^{\text{min}}/\text{T}$	-	-0.05	-0.12	0.16	-0.10	-	-0.05	-0.13	-
$ B_{\text{Tr}} _{\text{max}}/\text{T}$	4.68	3.15	3.38	3.69	1.30	3.26	1.24	0.72	1.28
$ B_{\text{Tr}} _{\text{min}}/\text{T}$	4.68	3.02	3.14	3.69	1.10	3.26	1.12	0.53	1.28
$ A_{\text{B-UM}}^{\text{max}} /\text{T}/\mu_{\text{B}}$	0.355	0.164	0.268	0.240	0.165	0.204	0.188	0.119	0.164
$ A_{\text{B-UM}}^{\text{min}} /\text{T}/\mu_{\text{B}}$	0.355	0.161	0.249	0.240	0.140	0.181	0.170	0.087	0.119

Tab. 6.1: Gemessene Hyperfeinfelder B_{HF} an B-Kernen, Anzahl und mittlerer Abstand der nächsten Übergangsmetallnachbarn (N_{UM} und $\bar{d}_{\text{UM}}$), mittlere magnetische Momente der Übergangsmetalle und berechnete Lorentz-, Dipol- und transferierte Felder in verschiedenen UM-Bor-Verbindungen.

Die Referenzen sind:

- 1: Minamisono und Nojiri 1981
- 2: Wojcik et al. 1984
- 3: Zhang et al. 1987b
- 4: Weismann et al. 1969
- 5: Buschow 1977
- 6: Lemius und Kuentzler 1980
- 7: Lerchner et al. 1981
- 8: Nold et al. 1981
- 9: Kasaya et al. 1973
- 10: Lamparter et al. 1982

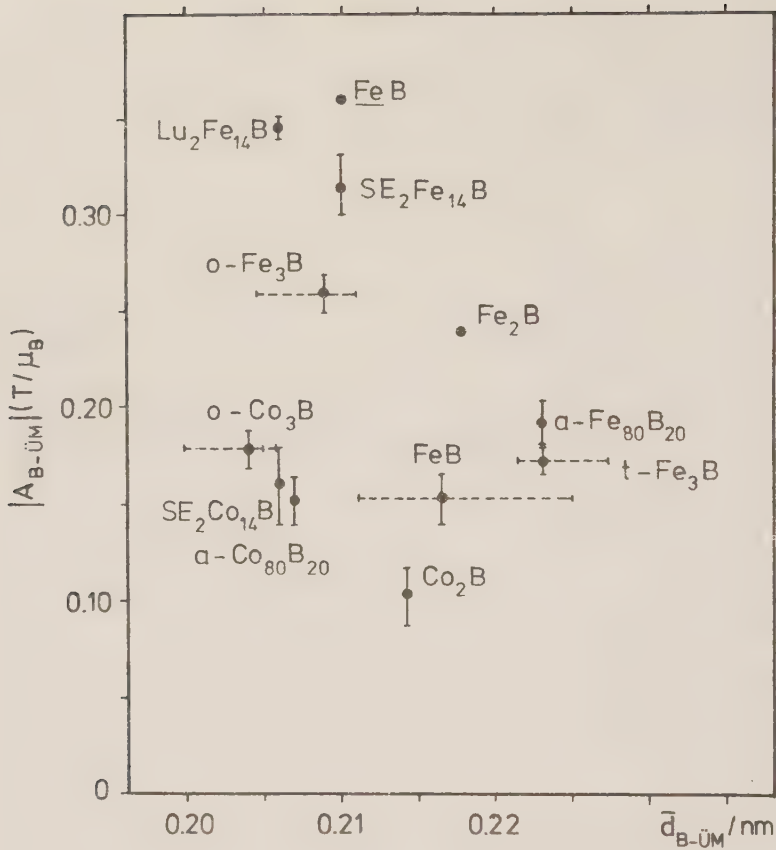


Abb. 6.1: Beträge der B-Kopplungskonstanten verschiedener Übergangsmetallboride mit ÜM = Fe und Co in Abhängigkeit von dem mittleren Abstand $\bar{d}_{B-\text{ÜM}}$ zu den nächsten ÜM-Nachbarn. Die horizontalen gestrichelten Linien geben den Variationsbereich der Abstände an.

cher Größe ($-0.25\mu_B$) auch schon in α -Fe gefunden wurde /Shull and Yamada 1962, Moon 1971/. Diese Zahlen sind natürlich räumlich gemittelte Werte, lokal und speziell an den B-Kernen kann eine andere Polarisierung auftreten, wobei allerdings das Vorzeichen erhalten bleiben sollte. Von Perkins und Brown /1974/ wurden mit Neutronenstreuemessungen an Fe_2B und FeB negative lokale Spindichten von Leitungselektronen zwischen B- und Fe-Atomen festgestellt, wobei der Charakter der Elektronen nicht bekannt ist. Negative delokalisierte Spindichten an B-Kernen sind konsistent mit dem negativen B-Hyperfeinfeld, das in $SE_2Fe_{14}B$, Fe_2B und FeB nachgewiesen wurde. Sie können daher eine betragsmäßige Vergrößerung der Kopplungskonstanten bewirken und die wirkliche Abstandstabhängigkeit $A_{B-UM}(d)$ verfälschen. Es ist allerdings anzunehmen, daß sie nur wenig zum transferierten Hyperfeinfeld am B-Kernort beitragen. Die schon erwähnten Messungen der B-Hyperfeinfelder in Co_3B mit geringfügiger Substitution von Co durch Fe /Wojcik et al. 1984/ ergeben für einen B-Fe-Abstand von etwa 0.204nm eine Kopplungskonstante A_{B-Fe} von $0.24T/\mu_B$, die der in Abb. 6.1 eingezeichneten praktisch entspricht. Solch eine gute Übereinstimmung in Verbindungen mit unterschiedlicher Elektronenstruktur ist nicht zu erwarten, wenn das transferierte Hyperfeinfeld an B-Kernorten im wesentlichen durch eine räumlich langsam variierende s-Leitungselektronenpolarisation erzeugt wird. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß ein stark lokaler Charakter des transferierten Feldes auch an Kernen sehr unterschiedlicher Atome beobachtet wurde (Al: Dormann et al. 1973; Ni, Zn, Rh, Ir, Pt: Dormann 1977; Si, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Re: Burch et al. 1978).

Diese Arbeit wurde mit dem Ziel angefertigt, Hyperfeinwechselwirkungen in magnetisch geordneten Legierungen mit $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallstruktur zu studieren, um aus diesen Größen Informationen über die magnetische Struktur speziell der Domänenwände, magnetische Momente an Fe-Gitterplätzen und transferierte Felder an Gitterplätzen nichtmagnetischer Atome zu erhalten. Dabei erwies es sich als glücklicher Umstand, daß in diese Struktur Neodym durch andere Seltene Erden (SE) sowie Yttrium und Thorium, Eisen durch Kobalt und Bor durch Kohlenstoff ersetzt werden kann. Solche Substitutionen verändern teilweise die magnetische Struktur und erhöhen natürlich auch die Anzahl der Daten über Hyperfeinwechselwirkungen. Mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer konnten Resonanzen von B-, C-, Fe-, Y- und Co-Kernen gemessen werden, wobei die Co-Spektren wegen der Obergrenze des Spektrometerfrequenzbereichs von 105 MHz sehr unvollständig sind.

Bedingt durch die Messungen ohne externes Feld ist allen KMR-Spektren in dieser Arbeit gemeinsam, daß sie von Kernen in Domänenwänden stammen, wo die Richtung der lokalen Magnetisierung ortsabhängig ist und anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen die Spektren stark verändern. In einigen Fällen war mit der konventionellen Methode eine quantitative Auswertung nicht möglich. Es wurde deshalb eine neue Meßmethode entwickelt, die auf der schnelleren Relaxation von Kernen in den Wänden beruht und Signalbeiträge von Kernen in Zentralbereichen der Wände verringert. Dieses Verfahren verbessert in den meisten Legierungen die Spektren deutlich und ermöglichte erst die Bestimmung von Fe-Resonanzen auf den verschiedenen Gitterplätzen. Fe-Verbindungen wurden mit jeweils axialer, planarer und verkippter Spinstruktur untersucht, von Co-haltigen Verbindungen konnten nur aus denen mit planarer Anisotropie eindeutige Signale erhalten werden. Jede dieser Gruppen beinhaltete jeweils Proben mit ferro- bzw. ferrimagnetischer Ordnung.

Besonders Spektren von B-Kernen zeigen unmittelbar Änderungen der magnetischen Struktur. Legierungen mit axialer und planarer Anisotropie bzw. verkippter Spinstruktur zeigen in dieser Reihenfolge eine Abnahme der Spektrenbreite, wobei dieser Vergleich nur für Verbindungen mit ähnlich großen SE-Momenten gilt.

Um die gemessenen Hyperfeinfelder an den inäquivalenten Kernorten bzw. in den verschiedenen Legierungen vergleichen zu können, wurden numerisch anisotrope Beiträge wie Dipolfelder und Lorentzfelder von den magnetischen Oberflächenladungen auf der Lorentzkugel für Positionen in Domänenwänden bestimmt. Ähnliche Rechnungen wurden in der Literatur bisher nicht veröffentlicht. Die Ergebnisse sind abhängig von Eigenschaften der Domänenwände

wie ihre Breite und Orientierung bezüglich der Einheitszelle. Um hier realistische Ergebnisse für die Verbindungen mit den sehr stark unterschiedlichen magnetokristallinen Anisotropien zu erhalten, waren Betrachtungen und Berechnungen von Wandparametern notwendig. Bei tiefen Temperaturen treten in Fe-haltigen Verbindungen relativ dünne Wände mit Wandbreiten von etwa 1.7nm ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) bis zu 11nm ($\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) auf, während in den untersuchten Co-Legierungen sehr breite Wände von mehr als 60nm zu erwarten sind.

Aus den Fe-Hyperfeinfeldern wurden für die verschiedenen Plätze magnetische Fe-Momente in einem Bereich von etwa $2\mu_{\text{B}}$ bis $2.6\mu_{\text{B}}$ abgeleitet, wobei man eine Korrelation mit der Sorte der Seltenenerd-Atome, aber auch mit der Anzahl nächste SE- und B-Nachbarn erkennt. Am $\text{Fe}(j_2)$ -Gitterplatz mit der geringsten Anzahl dieser Nachbarn wurde das größte Fe-Moment gefunden. In $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wird die Gitterkontraktion durch eine deutliche Abnahme der magnetischen Momente an den c- und e-Plätzen deutlich.

Die physikalisch interessante Größe bei den Messungen an nichtmagnetischen B-, C- und Y-Kernen ist das transferierte Hyperfeinfeld B_{TF} durch polarisierte Leitungselektronen.

Im Falle von B wurde in Fe-Verbindungen ein Bereich um etwa -4T bestimmt, wobei sich eine Korrelation mit der Größe der Fe-Momente ergibt, aber kein Anhaltspunkt für deutliche transferierte Beiträge von SE-Momenten. In Co-Verbindungen ist das transferierte Hyperfeinfeld mit etwa -1.5T betragsmäßig deutlich kleiner und es wurden kleine transferierte Felder von SE-Momenten gefunden. Die B-Spektren von Legierungen mit axialer Anisotropie zeigen eine deutliche Struktur. Diese könnte durch die starken Variationen der Dipolfelder hervorgerufen sein, die in den dünnen Domänenwänden eine Diskretisierung der Hyperfeinfeldern bewirkt.

Messungen der elektrischen Wechselwirkung ergeben, daß die größte Komponente V_{ZZ} in Richtung der tetragonalen Achse liegt und der Asymmetrieparameter (η) klein ist. Mit Messungen der hyperfeinfeldabhängigen Quadrupolaufspaltung an B-Kernen konnte die räumliche Richtung des Hyperfeinfeldes und damit die Richtung der lokalen Magnetisierung in den Spektren aus Verbindungen mit axialer Anisotropie bestimmt werden.

Das transferierte Feld an Kohlenstoffkernen wurde in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ mit der exakt gleichen Magnitude wie am B-Kernort in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gefunden. Dies läßt darauf schließen, daß auch an C-Kernen die Leitungselektronenpolarisation das transferierte Feld erzeugt.

In Spektren der beiden yttriumhaltigen Verbindungen mit Fe bzw. Co treten je zwei deutlich separierte Y-Signale auf, die nach einer Analyse der

Dipolfelder den beiden Gitterplätzen zugeordnet werden können. Ein Vergleich mit Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie an verschiedenen Seltenenerdkerne in Fe-Verbindungen zeigt, daß die Abweichungen der Hyperfeinfelder von denen in freien magnetischen Seltenenerd-Atomen im wesentlichen durch die transferierten Beiträge des Fe-Untergitters hervorgerufen werden.

Ein Vergleich der gefundenen Hyperfeinfelder und magnetischen Momente an Fe-, B- und Y-Plätzen mit den Werten, die in anderen anderen intermetallischen Legierungen bestimmt werden, zeigt, daß die Klasse der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindungen bezüglich dieser Größen im obersten Bereich einzuordnen sind und teilweise noch die bisher bekannten Werte übertreffen.

Für die Zukunft sind mehrere Fragestellungen interessant:

- (i) Messungen an B in Co-Verbindungen mit axialer Anisotropie, um zu erfahren, warum keine oder nur extrem schwache Kernsignale auftreten. Hier würde es sich anbieten, die Proben zunächst zum Auffinden der Resonanzlinie im magnetisch gesättigten Zustand zu messen und später Nullfeldmessungen zu versuchen.
- (ii) Kohlenstoffhaltige Proben bieten die Möglichkeit, komplette Fe-Spektren einschließlich der schwachen Fe(e)- und Fe(c)-Linien zu erhalten. Man kann die Veränderung der Hyperfeinfelder bzw. magnetischen Momente an diesen Plätzen in Abhängigkeit verschiedener magnetischer Seltenenerden studieren und mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen an $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ oder Literaturdaten aus Mößbauermessungen vergleichen.
- (iii) Messungen an B-Kernen in magnetischen Legierungen mit anderen Kristallstrukturen können weitere Informationen über den lokalen Charakter des transferierten Hyperfeinfeldes vermitteln.
- (iv) Eine sehr zeitaufwendige Arbeit ist die manuelle Abstimmung mehrerer Bauteile auf die eingestellte Frequenz. Diese Arbeit sollte für einen gewissen Frequenzbereich der Prozeßrechner steuern, sodaß Spektren teilweise automatisch gemessen werden.

In diesem Kapitel werden die numerischen Berechnungen von Dipolfeldern und elektrischen Feldgradienten erläutert. Es werden die Gleichungen angegeben, mit denen die Rechnerprogramme (Programmiersprache PASCAL) arbeiten.

8.1 Berechnung von Dipolfeldern in Domänen und Domänenwänden

Das Dipolfeld am Ort eines Kerns i läßt sich nach Gl. 3.6 berechnen. Es ist sinnvoll, diesen Ausdruck in eine Summe über die verschiedenen Sorten j der magnetischen Momente aufzuspalten

$$B_{\text{Dip}}(i) = \sum_j B_{\text{Dip},j} \quad (\text{A.1})$$

mit

$$B_{\text{Dip},j} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_k r_k^{-5} \begin{bmatrix} 3x_k^2 - r_k^2 & 3x_k y_k & 3x_k z_k \\ 3x_k y_k & 3y_k^2 - r_k^2 & 3y_k z_k \\ 3x_k z_k & 3y_k z_k & 3z_k^2 - r_k^2 \end{bmatrix} \cdot \mu_j$$

bzw.

$$B_{\text{Dip},j} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j \underline{S}_{i,k} \cdot \mu_j \quad (\text{A.2})$$

Die Summe erstreckt sich über alle magnetischen Momente der Sorte j innerhalb einer Kugel mit dem Radius r_{max} , r_k bezeichnet den Betrag des Abstandsvektors mit den Komponenten x_k , y_k und z_k . Der strukturabhängige Teil von Gl. A.1 wird Strukturmatrix ($\underline{S}_{i,k}$) genannt. Mit Sorte sind hier magnetische Momente auf kristallographisch äquivalenten Gitterplätzen gemeint.

Bei beliebiger Orientierung der magnetischen Momente im Kristall hat das Dipolfeld an den verschiedenen Positionen der Kerne einer Sorte in der Einheitszelle im allgemeinen nicht den gleichen Wert. Ob innerhalb einer Sorte zwei- oder mehrfache Entartung auftritt, kann man feststellen, indem man die Strukturmatrizen $\underline{S}_{i,k}$ für kleine Kugeln von etwa 1nm Radius berechnet. Wegen der zu geringen Anzahl von Momenten in diesen Kugeln ist damit natürlich nur eine grobe Aussage über das Dipolfeld möglich, aber die Anzahl der notwendigen Rechnungen zur Bestimmung von $B_{\text{Dip}}(i)$ reduziert sich erheblich.

Zur Berechnung des Dipolfeldes in Domänen müssen die Strukturmatrizen nur einmal berechnet werden, weil alle magnetischen Momente einer Sorte in dem betrachteten Volumen die gleiche Orientierung haben. Die $S_{i,k}$ der einzelnen Momente können zur Gesamtmatrix für die Sorte j aufaddiert werden und $B_{\text{Dip}}(i)$ berechnet sich dann nach

$$B_{\text{Dip}}(i) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j S_{i,j} \cdot \mu_j \quad (\text{A.3}).$$

wobei sowohl die Richtung als auch die Magnitude der magnetischen Momente beliebig variiert werden können.

In Domänenwänden ist dies nicht mehr möglich, weil die Richtung des magnetischen Momentes am Ort r_k von der Position in der Wand abhängt. Die Multiplikation in Gl. A.1 muß daher für jedes Moment innerhalb des betrachteten Volumens sofort ausgeführt werden.

Um Dipolfelder für beliebige Orientierungen einer Wand im Kristall berechnen zu können, wurden die Euler'schen Winkel zur Beschreibung der Richtungen von Domänenmagnetisierung und Wandnormalen e_ξ benutzt. Zur Bestimmung der Auslenkung eines Momentes k aus der Magnetisierungsrichtung in der Domäne wird ξ in den Gln. 2.5 und 2.6 (Kap. 2) durch die Summe von der Projektion des Abstandsvektors r_k auf die Wandnormale e_ξ und dem Abstand des kerns von der Wandmitte ersetzt. Mit dem erhaltenen Winkel und den bekannten Transformationsmatrizen /Goldstein 1974/ für die Drehung eines Vektors in Abhängigkeit der drei Winkel ist dann der Beitrag zu dem Dipolfeld berechenbar.

Um eine Vorstellung über die Konvergenz der Rechnungen zu erhalten, wurden die Kugeln in Schalen mit jeweils 1nm Abstand aufgeteilt. Die Beiträge der einzelnen Schalen zum Gesamtdipolfeld in einer Kugel von 20nm Radius, deren Ursprung im Zentrum einer 180° -Wand von 10nm Breite bzw. in einer 90° -Wand mit 8nm Breite liegt, sind in Abb. A.1 dargestellt. Zum Vergleich ist die Abhängigkeit der Beiträge für Dipolfelder in Domänen eingezeichnet. Die Konvergenz in Domänen ist etwas besser und es sollten Kugeln von mindestens 5nm Radius benutzt werden.

In den relativ dünnen Wänden mit teilweise großen Werten für $\delta\alpha/\delta\xi$ (α = Winkel der Auslenkung der magnetischen Momente aus der Wandmitte) müssen die Dipolfelder an diskreten Kernorten ausgerechnet werden. Zur Veranschaulichung stellt man sich dabei eine Einheitszelle vor, in der bzw. an deren Seite sich die Ebene der Wandmitte befindet und so viele benachbarte Einheitszellen, bis die lokale Magnetisierungsrichtung die leichten Achsen erreicht.

Kenntnis über das Dipolfeld an jedem beliebigen Kernort kann man relativ leicht erhalten, wenn man mit Hilfe der Strukturmatrizen eine Reduktion der Anzahl der zu betrachtenden Kernorte herbeiführt und eine einfache Näherung einführt: für diese Positionen verhält sich das Dipolfeld in Abhängigkeit von deren Ort in der Wand monoton und kann berechnet werden, indem man zwischen Stützstellen interpoliert. Die Stützstellen wurden abhängig von der Variation $\frac{dB_{\text{Dip}}}{d\xi}$ in Abständen von 0.2 bis 1nm berechnet und die Werte an den Kernorten dazwischen nach einem Polynom zweiten Grades interpoliert.

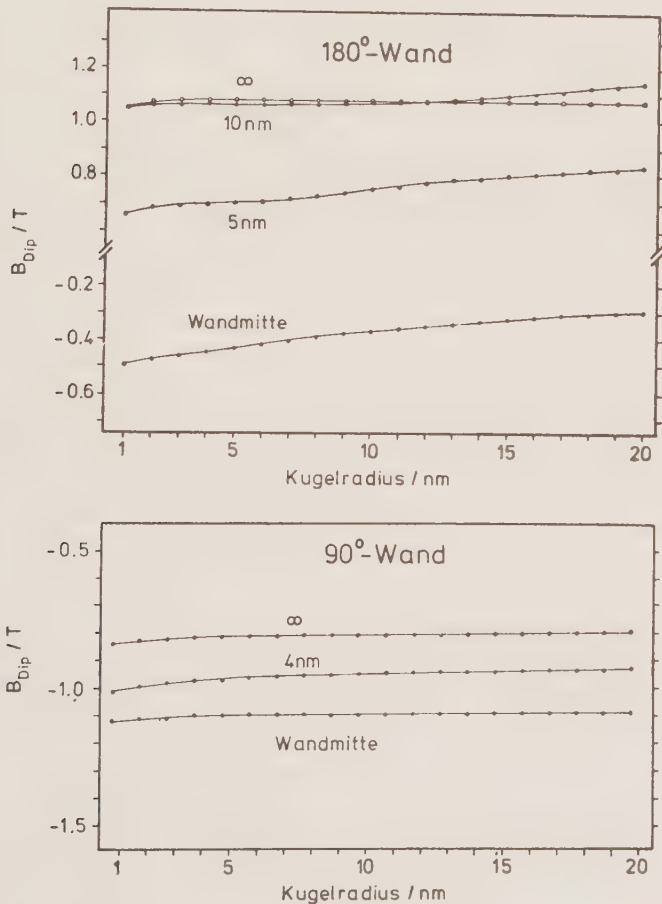


Abb. A.1: Beiträge einzelner Kugelschalen zum Dipolfeld an B-Kernen in einer 180°-Wand mit 10nm Breite bzw. in einer 90°-Wand mit 7.5nm Breite. Die Zahlen bezeichnen den Abstand zur Wandmitte.

8.2

Lorentzfelder in einer Domänenwand

Das Lorentzfeld B_{Lor} an einem Kernort ist wie das Dipolfeld von der Position in der Domänenwand abhängig. Dies kann man sich anschaulich erklären, wenn man die Verteilung der magnetischen Oberflächenladungen auf der Lorentzkugel in Abhängigkeit von deren Position in einer 180° -Wand betrachtet. Dazu wird in die Kugel ein Koordinatensystem gelegt mit der x-Achse parallel zur Domänenmagnetisierung und der z-Achse parallel zur Wandnormalen e_ξ . Ist die Kugel von der Wand weit entfernt, so sind die positiven und negativen Ladungen symmetrisch zur (010)-Ebene verteilt (s. z.B. Kittel 1976) und man erhält den Wert $\mu_0 \cdot M_S/3$. Liegt die Kugel im Zentrum der Wand, so ergeben sich auf den Seiten der Kugel unsymmetrische Ladungsverteilungen.

Aus den Betrachtungen wird schon die Schwierigkeit bei der Berechnung des Lorentzfeldes in Wänden deutlich: die Magnitude hängt von dem Verhältnis des Kugelradius R zur Wandbreite δ_w ab. Ist der Wert sehr klein, erhält man als Ergebnis $\mu_0 \cdot M_S/3$, bei sehr großem Wert wird das Lorentzfeld für eine Position in der Wandmitte klein sein.

Zur Berechnung geht man von der Gleichung aus /Jackson 1975/

$$B_{\text{Lor}} = \frac{\mu_0}{4\pi} R^{-2} \cdot \oint (n \cdot M_S) ds \quad (\text{A.4})$$

wobei n die Oberflächennormale und ds das Flächenelement bezeichnet und das Integral über die Lorentzkugel ausgeführt wird. In dem oben definierten Koordinatensystem ist die Magnetisierungsrichtung auf einem Kreisring zwischen θ und $\theta+d\theta$ konstant und läßt sich beschreiben durch

$$M_S(\theta) = M_S \cdot (\cos\phi_M(\theta), \sin\phi_M(\theta), 0) \quad (\text{A.5}).$$

wobei ϕ_M der Azimutwinkel der Magnetisierung ist, der nur von der Lage des Kreisringes auf der z-Achse abhängt.

Die Oberflächennormale und das Flächenelement sind gegeben durch

$$n = (\sin\theta \cdot \cos\phi, \sin\theta \cdot \sin\phi, \cos\theta) \text{ bzw.} \quad (\text{A.6}).$$

$$ds = R^2 (\sin^2\theta \cdot \cos\phi, \sin^2\theta \cdot \sin\phi, \sin\theta \cdot \cos\theta) d\theta d\phi$$

Nach Integration über den Azimutwinkel erhält man

$$B_{\text{Lor},x} = \frac{\mu_0}{4} \cdot M_S \int_0^\pi \sin^3\theta \cdot \cos\phi_M(\theta) d\theta \quad (\text{A.7})$$

$$B_{\text{Lor},y} = \frac{\mu_0}{4} \cdot M_S \int_0^\pi \sin^3\theta \cdot \sin\phi_M(\theta) d\theta \quad (\text{A.8}).$$

Für 180°-Wände wird der Ausdruck 2.5 (Kap. 2) für ϕ_M eingesetzt mit der Umformung $\xi = R \cdot \cos\theta + z_0$, wobei z_0 die Entfernung der Lorentzkugel von der Wand beschreibt. Die Richtung der Domänenmagnetisierung ist also die [100]-Richtung für $z \rightarrow +\infty$ und [100] für $z \rightarrow -\infty$. Nach Anwendung der Additionstheoreme und der Substitution $x = \cos\theta$ erhält man

$$B_{\text{Lor},x} = \frac{\mu_0}{4} \cdot M_S \int_{-1}^1 (1-x^2) \cdot \tanh \left[\left(\frac{\pi}{\delta_W} \cdot (R \cdot x + z_0) \right) \right] dx \quad (\text{A.9})$$

$$B_{\text{Lor},y} = \frac{\mu_0}{4} \cdot M_S \int_{-1}^1 (1-x^2) \cosh^{-1} \left[\left(\frac{\pi}{\delta_W} \cdot (R \cdot x + z_0) \right) \right] dx \quad (\text{A.10})$$

Für $z_0 \rightarrow +\infty$ nimmt $B_{\text{Lor},x}$ den Wert $\mu_0 \cdot M_S / 3$ an, während $B_{\text{Lor},y}$ verschwindet. Andererseits sind für eine Position in der Wandmitte ($z_0 = 0$) $B_{\text{Lor},x}$ und $B_{\text{Lor},y}$ Null bzw. endlich, weil eine ungerade Funktion bzw. gerade Funktion im jeweiligen Argument auftritt. Die Integrale sind für beliebige z_0 nicht analytisch lösbar, so daß die Lösungen numerisch bestimmt wurden (Abb. A.2).

Für 90°-Wände wird der Ausdruck 2.6 (Kap. 2) in der gleichen Weise wie bei den 180°-Wänden umgeformt bzw. erweitert. Die Richtung der Domänenmagnetisierung ist allerdings hier für $z \rightarrow -\infty$ parallel [110] und für $z \rightarrow +\infty$ parallel [110]. Nach Anwendung der Additionstheoreme und der Identität $\arctan(y) = \arcsin[y/(1+y^2)]^{1/2}$ und $\arctan(y) = \arccos[1/(1+y^2)]^{1/2}$, $y \geq 0$ und der Substitution $x = \cos\theta$ erhält man

$$B_{\text{Lor},x} = \frac{\mu_0}{4} \cdot M_S \int_{-1}^1 (1-x^2) \frac{e^{| \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 |}}{(1 + e^{| \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 |})^{1/2}} dx \quad (\text{A.11})$$

$$B_{\text{Lor},y} = \frac{\mu_0}{4} M_S \int_{-1}^1 (1-x^2) \frac{e^{| \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 |}}{(1 + e^{| \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 |})^{1/2}} dx, \quad \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 \geq 0 \quad (\text{A.12})$$

$$B_{\text{Lor},y} = \frac{\mu_0}{4} M_S \int_{-1}^1 (1-x^2) \frac{e^{| \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 |}}{(1 + e^{| \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 |})^{1/2}} dx, \quad \alpha \cdot x + \beta \cdot z_0 < 0 \quad (\text{A.13})$$

Für $z_0 \rightarrow \infty$ sind beide Komponenten gleich groß, $B_{\text{Lor},y}$ verschwindet dagegen für $z_0 = 0$.

Wie bei der 180° -Wänden, sind die Integrale für beliebige z_0 nicht analytisch lösbar, so daß auch hier die Lösungen numerisch bestimmt wurden (Abb. A.2b).

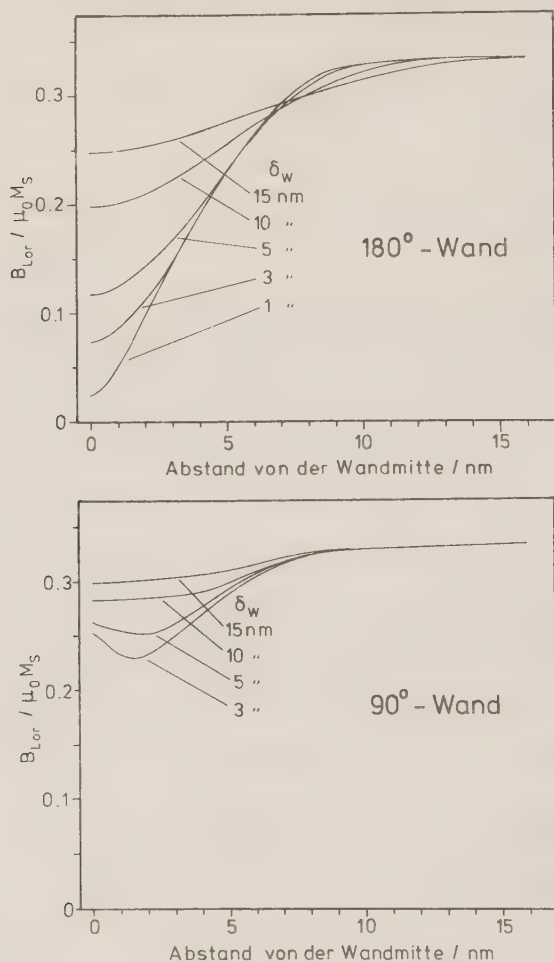


Abb. A2: Lorentzfelder in einer 180° -Wand (a: obere Abbildung) bzw. einer 90° -Wand (b: untere Abbildung) in Abhängigkeit von der Position in der Wand für verschiedene Wandbreiten. Es wurde ein Kugelradius von 10nm angenommen.

8.3

Simulation von KMR-Spektren

Da die Dipolfelder an den Kernorten in den Domänenwänden diskret bestimmt werden, läßt sich die Form $f(\nu)$ eines Spektrums von Kernen auf kristallographisch äquivalenten Gitterplätzen nach der Gleichung

$$f(\nu) = \sum_i g[\nu - \nu_0(i)] \cdot \eta(i) \quad (\text{A.14})$$

mit einem Programm berechnen. Die Summation erstreckt sich über alle Kerne i an den Orten $\xi(i)$, die bezüglich des Dipolfeldes inäquivalent sind. $g[\nu - \nu_0(i)]$ ist eine Funktion, die eine Verschmierung des diskreten Feldwertes am Ort $\xi(i)$ bewirkt. Um Amplituden von Spektren verschiedener Kernsorten vergleichen zu können, muß diese Funktion auf 1 normalisiert sein. $\eta(i)$ beschreibt den Verstärkungsfaktor am Kernort i , der im wesentlichen durch den Abstand von der Wandmitte bestimmt ist (Gln. 3.16a, 3.16b). Es wurde eine gaußförmige Verbreiterung der Form angesetzt

$$g[\nu - \nu_0(i)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta\nu} \cdot e^{-[(\nu - \nu_0(i))/\Delta\nu]^2/2} \quad (\text{A.15})$$

mit Werten für $\Delta\nu$, die 10% der maximalen Variation des Dipolfeldes innerhalb der Wand entsprechen.

Ein Maß für die Genauigkeit der Rechnungen sind die Intensitätsverhältnisse der erhaltenen Spektren von den Plätzen k_1 bis c , die für Fe-Gitterplätze die Werte 16:16:8:8:4:4 annehmen sollten. Die Schrittweite der Abtastung als einzige freie Variable wurde so lange verkleinert, bis diese Verhältnisse bis auf 2% erreicht wurden. Diese Genauigkeit erfordert mindestens 100, in einigen Fällen 200 Stützstellen.

8.4 Berechnung von elektrischen Feldgradienten

Zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten an einem Kernort i mit dem Punktladungsmodell ist es wie bei der Berechnung von Dipolfeldern vernünftig, den EFG-Tensor $\underline{V}''(i)$ ¹ in die Beiträge verschiedener Atomsorten j aufzuspalten:

$$\underline{V}''(i) = \sum_j \underline{V}''(j) \quad (\text{A.16}).$$

Die einzelnen Beiträge berechnen sich nach

$$\underline{V}''(j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \underline{S}_{i,k} \cdot q_j \quad (\text{A.17})$$

mit der Strukturmatrix $\underline{S}_k(i)$ (Gl. A.1) und den elektrischen Ladungen q_j . Durch Bestimmung der Eigenwerte bzw. Eigenvektoren von $\underline{V}''(i)$ erhält man direkt die Werte V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} bzw. das Hauptachsensystem des EFG-Tensors. Im allgemeinen müssen diese Werte numerisch bestimmt werden, weil eine Säkulargleichung dritten Grades zu lösen ist. Im Falle von Gitterplätzen mit Spiegelsymmetrie (4c-, 4e- und 4g-Plätze) ist dies jedoch analytisch möglich, weil einige Nebendiagonalelemente verschwinden und man erhält:

$$\underline{V}''(4g, 4e, 4c) = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{12} & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & -2a_{11} \end{bmatrix} \quad (\text{A.18}).$$

und als Eigenwerte und -vektoren

Eigenwerte	Eigenvektoren
$-2a_{11}$	[001]
$a_{11}+a_{12}$	[110]
$a_{11}-a_{12}$	[$\bar{1}$ 10]

Zur Berechnung der Feldgradienten wurden die gleichen Strukturmatrizen wie für die Berechnung der Dipolfelder benutzt (s. 8.1). Das Konvergenzverhalten entspricht daher auch etwa dem der Dipolfelder in Domänen (Abb. A1).

¹ Das zweigestrichene $\underline{V}$ deutet an, daß der Tensor aus der zweifachen Ableitung des Potentials V nach dem Ort hervorgeht. /Abragam 1961/.

- Abe H., Yasuoka H., Hirai A.; J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 77
- Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961
- Belorizky E., Freymy M.A., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S.; J. Appl. Phys. 61 (1987a) 3971
- Bernas N., Campbell I.A., Fruchart R.; J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 17
- Berthier Y., Boje M., Czjzek G., Givord D., Jeandey C., Li H.S., Oddou J.L.; J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 589
- Berthier Y.; Proceedings of the CEAM-Project (1988) 109
- Berthier Y., Nassar N., Viadieu T.; J. de Physique 1989
- de Boer F.R., Huang Y., Zhang Z., de Mooij D.B., Buschow K.H.J.; J. Magn. Magn. Mat. 72 (1988) 167
- Boje M., Coey J.M.D., Czjzek G., Givord D., Jeandey C., Li H.S., Oddou J.L.; Sol. State Comm. 55 (1985) 295
- Bodenberger R., Hubert A; phys. stat. sol. A 44 (1977) K 7
- Burch T.J., Budnick J.I., Niculescu V.A., Raj K., Litrenta T.; Phys. Rev. B 24 (1981) 3866
- Burlet P., Coey J.M.D., Gavigan J.P., Givord D., Meyer C.; Sol. State Comm. 60 (1986) 723
- Burzo E., Plugaru N., Pop V., Stanciu L., Wallace W.E.; Sol. State Comm. 58 (1986) 803
- Buschow K.H.J.; in Boron and Refractory Borides von V.I. Matkovich, Kapitel XV (1977)
- Buschow K.H.J.; in Ferromagnetic Materials von E.P. Wohlfarth, Bd. I, Kapitel 4 (1980)
- Buschow K.H.J., de Mooij D.B., Sinnema S., Radwanski R.J., Franse J.J.M.; J. Magn. Magn. Mat. 51 (1985a) 211
- Buschow K.H.J., van Noort H.M., de Mooij D.B.; J. Less Common Met. 109 (1985b) 79
- Cadogan J.M.D., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S.; J. Phys. F 18 (1988) 779
- Cadogan J.M., Coey J.M.D., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S.; J. Appl. Phys. 61 (1987) 3974
- Campbell I.A.; J. Phys. C2 (1969) 1338
- Campbell I.A.; J. Phys. F 2 (1972) L47
- Chekmarev V.P.; Sov. Phys. Solid State 29 (1987) 1657
- Chikazumi S.; Physics of Magnetism, Wiley 1964
- Ching W.Y., Gu Zong-Quan; J. Appl. Phys. 63 (1988) 3716
- Coey J.M.D.; Proceedings of the 17th Rare Earth Research Conference (1986), Hamilton, Ontario, Kanada
- Cohen M.H., Reif F.; Solid State Physics Vol. 5 (1958) 321
- Corner W.D.; Bericht der C.E.A.M.-Konferenz, Amsterdam 1986
- Creel R.B., Barnes R.G.; J. Chem. Phys. 56 (1972) 1549
- Creyghton J.H.N., Locher P.R., Buschow K.H.J.; Phys. Rev. B7 (1973) 4829

- Dalmas de Reotier P., Fruchart D., Wolfers P., Guillen R., Vuillet P., Yaouanc A., Fruchart R., L'Heritier P.; J. de Physique C6 (1985) 323
- Das T.P.; Hyp. Int. 6 (1979) 53
- Das T.P., Schmidt P.C.; Z. Naturforsch. 41a (1985) 47
- Denissen C.J.M., de Mooij D.B., Buschow K.H.J.; J. Less Common Met. 139 (1988) 29
- Deppe P., Rosenberg M., Stadelmaier H.H.; J. Less-Common Metals 143 (1988) 77
- Deppe P.; Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1987
- Dormann E., Buschow K.H.J., Taylor K.N.R., Brown G., Issa M.A.A.; J. Phys. F 3 (1973) 220
- Dormann E.; J. Magn. Magn. Mat. 6 (1977) 87
- Duff K.J., Das T.P.; Phys. Rev B3 (1971) 192
- Durst K.D., Kronmüller H.; J. Magn. Magn. Mat. 59 (1986) 86
- Eckrich K., Dormann E., Oppelt A.; Z. Physik B23 (1976) 157
- Egami T., Graham C.D.; J. Appl. Phys. 42 (1971) 1299
- Erdmann K.; Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1983
- Erdmann K., Welz D., Lerchner H., Rosenberg M.; Hyp. Int. 15/16 (1983) 589
- Erdmann K., Sinnemann T., Rosenberg M., Buschow K.H.J.; J. Less-Common Met. (1989)
- Fähnle H., Appl. Phys. 20 (1979) 275
- Farrar Th.C. und Becker E.D., Pulse and Fourier Transform NMR; Academic Press Inc., New York 1971
- Figiel H., Oppelt A., Dormann E., Buschow K.H.J.; phys. stat. sol. a 36 (1976) 275
- Fowler D.K., Creagh D.C., Kinnear R.W.N., Wilson G.V.H.; phys. stat. sol. a 92 (1985) 545
- Fruchart R., L'Heritier P., Dalmas de Reotier P., Fruchart D., Wolfers P., Coey J.M.D., Ferreira L.P., Guillen R., Vuillet P., Yaouanc A.; J. Phys. F 17 (1987) 483
- Givord D., Lemaire R.; IEEE Trans. Mag. MAG-10 (1974) 109
- Givord D., Li H.S., Moreau J.M.; Sol. State Comm. 50 (1984a) 497
- Givord D., Li H.S., Perrier de la Bathie R.; Sol. State Comm. 51 (1984b) 857
- Givord D., Li H.S., Tasset F.; J. Appl. Phys. 57 (1985) 4100
- Givord D., Li H.S., Cadogan J.M., Coey J.M.D., Gavigan J.P., Yamada O., Maruyama H., Sagawa M., Hirose S.; J. Appl. Phys. 63 (1988) 3713
- Goldstein H.; Klassische Mechanik; Akademische Verlagsgesellschaft 1974
- Gossard A.C., Portis A.M., Rubinstein M., Lindquist R.H.; Phys. Rev. 138 (1965) 1415
- Gu Zong-Quan, Ching W.Y.; J. Appl. Phys. 61 (1987) 3977
- Gubbens P.C.M., van Apeldoorn J.H.F., van der Kraan A.M., Buschow K.H.J.; J. Phys. F4 (1974) 921
- Gubbens P.C.M., van Loef, Buschow K.H.J.; J. de Physique C6 (1974b) 617
- Gubbens P.C.M., van der Kraan A.M., Buschow K.H.J.; Sol. State Comm. 26 (1978) 107

- Gubbens P.C.M., van der Kraan A.M., Buschow K.H.J.; J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 591
- Gubbens P.C.M., van der Kraan A.M., van Stapele R.P., Buschow K.H.J.; J. Magn. Magn. Mat. 68 (1987) 238
- Gueramian M., Bezinge A., Yvon K., Müller J.; Sol. State Comm. 64 (1987) 639
- Hahn E.; Phys. Rev. 80 (1950) 580
- Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E., Yelon W.B.; Phys. Rev. B29 (1984) 4176
- Herbst J.F., Yelon W.B.; J. Appl. Phys. 57 (1985) 2343
- Herbst J.F., Yelon W.B.; J. Appl. Phys. 60 (1986a) 4224
- Herbst J.F., Yelon W.B.; J. Mag. Magn. Mat. 54 (1986b) 570
- Hilzinger H.R., Kronmüller H.; phys. stat. sol. (b) 54 (1972) 593
- Hirosawa S., Nakamura Y.; J. Magn. Magn. Mat. 25 (1982) 284
- Hirosawa S., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H.; Jap. J. Appl. Phys. 24 (1985) L803
- Hirosawa S., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H.; J. Appl. Phys. 59 (1986) 873
- Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujiwara S., Sagawa M., Yamauchi H.; J. Appl. Phys. 61 (1987) 3571
- Hirayoshi H., Saito N., Kido G., Nakagawa Y., Hirosawa S., Sagawa M.; J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 583
- Huang M.Q., Boltich E.B., Wallace W.E., Oswald E.; J. Mag. Magn. Mat. 60 (1986) 270
- Hubert A.; Theorie der Domänenwände in geordneten Medien, Springer, 1977
- Hume-Rothery W., Smallman R.E., Haworth C.W.; The Structure of Metals and Alloys, Monograph and Report Series No. 1, The Institute of Metals 1969
- Iga A., Tawara Y., Yanase A.; J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 404
- Jackson J.D.; Classical Electrodynamics; John Wiley & Sons 1975 p. 194
- Jedryka E., Wojcik M., Pannissod P., Rosenberg M.; J. de Physique (1989)
- Kaplan N., Dormann E., Buschow K.H.J., Lebenbaum D.; Phys. Rev. B7 (1973) 40
- Kapusta Cz., Kakol Z., Figiel H., Radwanski R.; J. Magn. Magn. Mat. 59 (1986) 169
- Kasaya M., Hihara T., Koi Y.; J. Phys. Soc. Jap. 34 (1973) 63
- Kittel C.; Introduction to Solid State Physics; John Wiley & Sons 1976
- Kohara T., Kohori Y., Kumagai K., Asayama K.; Phys. Lett. 96A (1983) 425
- Lamparter P., Steeb S.; pers. Mitteilung (1984)
- Le Dang Khoi M.; C.R. Acad. Sc. Paris 261 (1965) 2848
- Lemius B., Kuentzler R.; J. Phys. F 10 (1980) 155
- Lerchner H., Erdmann K., Welz D., Rosenberg M., Luborsky F.E.; IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 2609
- Lerchner H.; Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1988
- Liu N.C., Stadelmeier H.H.; Material Lett. 4 (1986) 377
- Liu N.C., Stadelmaier H.H., Schneider G.; J. Appl. Phys. 61 (1987) 3574

- Livingston J.D.; Proc. 30th Annual Conf. Magn. & Magn. Mat. 1984
- Luborsky F.E., Walter J.L., Wohlfarth E.P.; J. Phys. F 10 (1980) 959
- Mishra R., Lee R.; Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 733
- Mims M.; Rev. Sci. Instr. 36 (1965a) 1472
- Mims M.; Phys. Rev. 141 (1965b) 499
- Minamisono T., Nojiri Y.; Hyp. Int. 9 (1981) 437
- Moon R.M.; Intern. J. Magn. 1 (1971) 219
- Narath A.; in Hyperfine Interactions, ed. Freeman A.J., Frankel R.B.; Academic Press, 1967
- Nold E., Lamparter P., Olbrich H., Rainer-Harbach G., Steeb S.; Z. Naturforsch. 36a, (1981) 1032
- van Noort H.M., de Mooij D.B., Buschow K.H.J.; J. Appl. Phys. 57 (1985) 5415
- van Noort H.M., de Mooij D.B., Buschow K.H.J.; J. Less-Common Met. 115 (1986) 155
- Oppelt A., Buschow K.H.J.; J. Phys. F 3 (1973) L212
- Panissod P., Durand J., Budnick J.I.; Nuc. Inst. Meth. 199 (1982) 99
- Perkins R.S., Brown P.J.; J. Phys. F 4 (1974) 906
- Pieper M.W., Lütgemeier H., Zinn W.; Z. Phys. B63 (1986) 369
- Plusa D., Wyslocki J.J., Wyslocki B., Pfranger R.; Appl. Phys. Lett. A 40 (1986) 167
- Plusa D., Wyslocki J.J., Wyslocki B., Pfranger R.; J. Less-Common Metals 133 (1987) 231
- Portis A.M., Gossard A.C.; J. Appl. Phys. 31 (1960) 2055
- Rosenberg M., Tanasoiu C.; in Magnetic Oxides Bd. 2 von D.J. Craik, Wiley 1975
- Rosenberg M., Deppe P., Wojcik M., Stadelmaier H.H.; J. Appl. Phys. 57 (1985) 4124
- Sagawa M., Fujiwara S., Togawa M., Yamamoto H., Matsuura Y.; J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083
- Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hirose S., Hiraga K.; Proc. 4th Intern. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys (1985a)
- Sagawa M.; Sol. State Comm. 56 (1985b) 663
- Shoemaker C.P., Shoemaker D.P., Fruchart R.; Acta Cryst. C40 (1984) 1665
- Shull C.G., Yamada Y.; J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 1
- Sinnema S., Radwanski R.J., Franse J.J.M., de Mooij D.B., Buschow K.H.J.; J. Magn. Magn. Mat. 44 (1984) 333
- Sobral R.R., da Silva X.A., Guimaraes A.P.; J. Magn. Res. 75 (1987) 26
- Sostarich M., Dey S., Deppe P., Rosenberg M., Czjzek G., Oestreich V., Schmidt H., Luborsky F.E.; IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 2612
- Stearns M.B.; Phys. Rev. 187 (1969) 648
- Stearns M.B.; Phys. Rev. B4 (1971a) 4069
- Stearns M.B.; Phys. Rev. B4 (1971b) 4081
- Streever R.L.; Phys. Rev. B19 (1979) 2704

- Suhl H.: J. Phys. Radium 20 (1959) 333
- Szpunar B., Szpunar J.A.; J. Appl. Phys. 57 (1985) 4130
- Szymczak R., Burzo E., Wallace W.E.; J. de Physique C6 (1985) C6-309
- Szymczak R., Krzymanska B., Majcher K., Modrzejewski A., Warchol S.; Acta Phys. Pol. A72 (1987) 117
- Tjon J.A.; Physica 30 (1964) 1341
- Velez Gonzales A., Lütgemeier H., Zinn W.; J. Magn. Magn. Mat. 2 (1976) 36
- Wang C.S., Prange R.E., Korenmann V.; Phys. Rev B25 (1982) 5766
- Watson R.E., Freeman A.J.; in Hyperfine Interactions, ed. Freeman A.J., Frankel R.B.; Academic Press, 1967
- Watson R.E., Bennett L.H.; Phys. Rev. B15 (1977) 502
- Weisman I.D., Swartzendruber L.J., Bennett L.H.; Phys. Rev. 177 (1969) 465
- Welz D.; Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1983
- Wojcik M., Lerchner H., Deppe P., Li H.S., Rosenberg M., Livingston J.D.; J. App. Phys. 55 (1984) 2288
- Wojcik M., Jedryka E., Jasiolek G., Paszkowicz W., Slepowronski M.; Proceedings of the EMMA-Conference 1987 (Salford, GB)
- Wyckhoff R.W.G.; Crystal Structures, Interscience Publishers (John Wiley & Sons) 1965
- Yamada M., Yamaguchi Y., Kato H., Yamamoto H., Nakagawa Y., Hirose S., Sagawa M.; Sol. State Comm. 56 (1985) 663
- Yamada O., Tokuhara H., Ono F., Sagawa M., Matsuura Y.; J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 585
- Yamauchi H., Yamada M., Yamaguchi Y., Yamamoto H., Hirose S., Sagawa M.; J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 575
- Yosida K.; Phys. Rev. 106 (1957) 893
- Zhang Y.D., Budnick J.I., Wojcik M., Potenzianni I. E., Pedziwiatr A.T., Wallace W.E.; Phys. Rev. B36 (1987a) 8213
- Zhang Y.D., Budnick J.I., Sanchez F.H., Hines W.A., Yang D.P., Livingston J.D.; J. Appl. Phys. 61 (1987b) 4358
- Zijlstra H.; in Experimental Methods in Magnetism von E.P. Wohlfarth, Bd. 9, North Holland Publishing Company 1967

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. M. Rosenberg (Institut für Experimentalphysik VI der Ruhr-Universität) betreut, dem ich an dieser Stelle sehr herzlichen Dank aussprechen möchte. Ebenso danke ich den Herren P. Deppe und H. Lerchner für die sehr intensive und fruchtbare Zusammenarbeit sowie den anderen Mitgliedern des Instituts für die freundliche und hilfsbereite Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Klaus Günter Erdmann
Geburtsdatum	06. 04. 1955
Geburtsort	Hamm / Westfalen

Schulausbildung

1961 - 1966	Volksschule in Uentrop
1966 - 1971	Realschule in Hamm, Abschluß Mittlere Reife
1971 - 1972	Klasse 11 der Fachoberschule in Unna
1972 - 1975	Gymnasium in Hamm, Abschluß Abitur

Berufsausbildung an der Ruhr-Universität Bochum

1975 - 1976	Geophysikstudium (1 Semester)
1976 - 1983	Physikstudium, Abschluß Diplom Diplomarbeit im Institut für Experimentalphysik VI (Prof. Dr. M. Rosenberg)
1984 - 1989	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Experimentalphysik VI

